

**Aussagemöglichkeiten
instationärer elektrochemischer Verfahren
über Adsorption und Adsorptionskinetik
potentialbestimmender Stoffe**

Das System Chinon/Hydrochinon an der Hg-Elektrode

von

Franz Möllers
aus Schüttorf/Nieders.

1967



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Aussagemöglichkeiten
instationärer elektrochemischer Verfahren
über Adsorption und Adsorptionskinetik
potentialbestimmender Stoffe**

Das System Chinon/Hydrochinon an der Hg-Elektrode

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

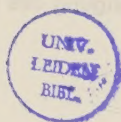
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Franz Möllers

aus Schüttorf/Nieders.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftli-
chen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1967

Dekan	Professor Dr. K. Brodersen
erster Berichterstatter	Professor Dr. W. Jaenicke
zweiter Berichterstatter	Professor Dr. G. Wedler

Die vorliegende Arbeit wurde im Januar 1963 im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe begonnen und im wesentlichen in der Zeit vom August 1963 bis zum April 1967 im Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Dr. W. Jaenicke für die Themenstellung und für viele freundliche und anregende Diskussionen bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dipl. Ing. E. Schmitt danke ich für den Entwurf des elektronischen Impulsgenerators.

Herrn G. Schmeisser danke ich für die Anfertigung eines Rechenprogramms.

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	
1.)	Übersicht über Untersuchungsmethoden von Adsorptionsvorgängen an Elektroden	5
2.)	Problemstellung	7
B	Theoretische Grundlagen zur Untersuchung der Adsorption	
1.)	Untersuchungen mit einfachen galvanostatischen Impulsen	
2.)	Untersuchung der Adsorption mittels galvanostatischer Doppelimpulse mit Stromumkehr	14
3.)	Adsorptionsmessungen mit Hilfe einfacher potentiostatischer Einschaltvorgänge	21
C	Apparatur und Ausführung der Messung	
1.)	Versuchsanordnung für chronopotentiometrische Messungen	24
2.)	Versuchsanordnung für chronocoulometrische Messungen	26
3.)	Die elektrolytische Zelle	28
4.)	Durchführung der Messung	29
5.)	Bestimmung der Transitionszeit	30
6.)	Bestimmung der Elektrodenoberfläche und Einfluss ihrer Krümmung	32
D	Messergebnisse und ihre Diskussion	
1.)	Adsorption von Hydrochinon	34
2.)	Adsorption des Chinons	44
3.)	Diskussion der Adsorptionskinetik	47
4.)	Adsorptionsuntersuchungen an Durochinon und anderen Substanzen	52
E	Zusammenfassung	55
	Literaturverzeichnis	57
Anhang 1	Berechnung von $c(x,t)$ und der Transitionszeit mit speziellen Randbedingungen für die Diffusionsgleichung	59
Anhang 2	von G. Schmeisser Programmierung einer transzendenten Gleichung zu ihrer numerischen Auswertung	63

A) Einleitung

1.) Übersicht über Untersuchungsmethoden von Adsorptionsvorgängen an Elektroden.

An der Oberfläche einer Elektrode adsorbierte Moleküle verändern a) die thermodynamischen Eigenschaften der Oberfläche und der elektrochemischen Doppelschicht, sie beeinflussen b) die Kinetik möglicherweise ablaufender Elektrodenreaktionen und können c), wenn sie selbst oxydierbar oder reduzierbar sind, an der Elektrode umgesetzt werden, ohne dass ein Transportprozess vorgelagert ist. Jede dieser Wirkungen kann benutzt werden, um das vorliegende Adsorptionsgleichgewicht selbst zu untersuchen.

a) Gouy¹ untersuchte die Form von Elektrokapillarkurven des Quecksilbers in Anwesenheit verschiedener Elektrolytsalze und deutete sie durch die Annahme potentialabhängiger spezifischer Ionenadsorption. Eine quantitative Theorie der Adsorption auch neutraler Moleküle an Hg und ihres Einflusses auf den Verlauf der Elektrokapillarkurve gab Frumkin². Messungen der differentiellen Doppelschichtkapazität sind zuerst von Proskurnin und Frumkin³ erfolgreich angewandt worden und bilden die empfindlichste Methode zur Untersuchung potentialabhängiger Adsorption. Neben der genaueren Bestimmung der differentiellen Doppelschichtkapazität mittels der Wechselstrommessbrücke werden zur qualitativen und quantitativen Analyse oberflächenaktiver Stoffe auch schnellere und weniger genaue Methoden angewandt. So entwickelten Breyer und Hacobian^{4,6} und unabhängig von ihnen Doss und Kalyanasundaran⁵ 1952 die Gleichstrompolarographie mit überlagerter Wechselspannung (Tensametrie). Heyrovsky⁷ zeigte

die Möglichkeit, die Adsorption mit Hilfe der oscillographischen Polarographie zu untersuchen. Alle genannten Verfahren gestatten die Untersuchung der Adsorptionserscheinungen nur im Potentialbereich idealer Polarisierbarkeit der Elektrode.

b) Die Beeinflussung der Elektrodenkinetik eines nicht adsorbier-ten Depolarisators durch eine adsorbierte andere Substanz lässt sich zum Teil durch Veränderung des ζ -Potentials, zum Teil durch Verkleinerung der aktiven Elektrodenoberfläche darstellen⁸. In jedem Fall führt sie zu einer veränderten Stromspannungskurve. Zahlreiche Untersuchungen haben qualitative und quantitative Beziehungen zwischen den so veränderten Stromspannungskurven und der veränderten Elektrodenkinetik aufgezeigt^{9,10,11,12,13,14,15,16}. Zur quantitativen Bestimmung der Adsorption selbst haben diese Untersuchungsmethoden kaum Bedeutung, denn die Wirkung der Adsorption auf die Elektrodenkinetik ist nur von einzelnen und nur von solchen Depolarisator-Inhibitor-Paaren bekannt, deren potentialabhängige Adsorptionsisotherme auch auf andere Weise zu messen ist. Statt durch eine Fremdsubstanz kann die Austauschstromdichte und der Durchtrittsfaktor auch durch die Adsorption des Depolarisators selbst oder seines Reaktionsproduktes beeinflusst werden: Dies wurde besonders an der H_2 -Elektrode untersucht¹⁵.

c) Zur unmittelbaren Bestimmung der Menge des adsorbierten Depolarisators können instationäre Verfahren dienen, wenn es gelingt, die gemessene Ladungsmenge in zwei Anteile zu zerlegen, die der adsorbierten und der herandiffundierten Stoffmenge zugeordnet werden können.

Lorenz^{17,18} verwandte als erster galvanostatische Einschaltvorgänge und diskutierte 4 Sonderfälle zur Berechnung des adsorbierten Anteils. Zur Untersuchung von H_2 - und O_2 -Belegungen an Pt führten Will und Knorr¹⁹ eine potentiostatische Methode ein, bei der sie eine Dreiecksspannung mit variierbarem Spannung-Zeit-Verhältnis vorgaben. Christie, Lauer und Osteryoung²⁰ haben das Potential der Elektrode sprunghaft verändert und die Ladung als Funktion der Zeit gemessen, um daraus auf die adsorbierte Ladungsmenge zu extrapolieren (Chronocoulometrie).

Mit den gleichen Methoden lässt sich auch die Adsorption von elektrochemischen Reaktionsprodukten untersuchen. Mit einer bestimmten Ladungsmenge wird ein Stoff erzeugt und mit einem galvanostatischen oder potentiostatischen Einschaltimpuls umgekehrter Richtung wird dessen Verbleiben an der Elektrodenoberfläche bestimmt.

Auch hier ist die Voraussetzung, dass es gelingt, die auf Diffusion, Reaktion und Adsorption anfallenden Stoffanteile zu trennen. Ausser mehr qualitativen Angaben über intermediär adsorbierte Zwischenprodukte²¹ liegt hierzu eine Arbeit von Herman, Tatwadi und Bard²² vor, deren Methode allerdings nur zur Bestimmung der Sättigungskonzentration adsorbierter Reaktionsprodukte geeignet ist.

2.) Problemstellung.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, zu prüfen, wie weit sich die Adsorption von Reaktionsprodukten bei Elektrodenreaktionen mit elektrochemischen Methoden messen lässt.

Von den anfangs geschilderten Verfahren kamen daher nur das galvanostatische und das potentiostatische in Frage, da nur sie im Potentialbereich des Ladungsdurchtritts arbeiten. Im Fall der häufig auftretenden instabilen Reaktionsprodukte arbeiten nur diese Methoden genügend schnell.

Um die Grenzen der Methode festzustellen, war ein System nötig, bei dem sich Ausgangs- und Endprodukt einzeln untersuchen lässt. Es wurde dazu Chinon-Hydrochinon gewählt und die Adsorption beider Verbindungen als Ausgangsstoff direkt mit Hilfe einfacher Impulse sowie als Reaktionsprodukte mit Hilfe doppelter Impulse gemessen.

B) Theoretische Grundlagen zur Untersuchung der Adsorption.

1.) Untersuchungen mit einfachen galvanostatischen Impulsen.

Wenn man eine Elektrode in ruhender Lösung mit Stromimpulsen vorgegebener Form polarisiert, so gibt man damit den Konzentrationsgradienten an der Elektrodenoberfläche vor. Nach der Zeitdauer τ ist die Konzentration des Depolarisators an der Elektrode zu Null geworden. Diese Zeit τ wird Transitionszeit genannt und kann mit Hilfe des Elektrodenpotentials gemessen werden. Sie ist die charakteristische konzentrationsabhängige Grösse der chronopotentiometrischen Verfahren.

Wird ein an eine Elektrode diffundierender Stoff mit der Stromstärke I entladen, so gilt

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I}{zFA} \quad (1)$$

Für anodischen Strom ist I und z positiv. c ist die Konzentration des Reaktanden. Gleichung (1) ist Randbedingung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Mit der weiteren Randbedingung $c(x=\infty) = c^0$

und den Anfangsbedingungen $c(t=0) = c^0$, $\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{(t=0)} = 0$

erhält man für konstante Stromstärke I als Lösung die Sand'sche Gleichung

$$I\sqrt{\tau} = \frac{zFA\sqrt{\pi D c^0}}{2} \quad (2)$$

In Wirklichkeit dient ein Teil des im äusseren Stromkreis fliessenden Gesamtstromes dazu, die Doppelschichtkapazität C der Elektrode aufzuladen. Falls der Depolarisator mit der Oberflächenkonzentration Γ^* an der der Elektrode adsorbiert wird, muss ein weiterer Teil diese Adsorptionsschicht entladen. Die vollständige Randbedingung lautet dann

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = I_{\text{Diff}} = \frac{I}{zFA} + \frac{d\Gamma^*}{dt} - \frac{C}{zF} \frac{dU}{dt} \quad \text{für } 0 < t < \tau \quad (3)$$

Die Glieder der rechten Seite sind nacheinander der Gesamtstrom, der Adsorptionsstrom und der Ladestrom. Diese Gleichung ist im allgemeinen Fall ausserordentlich kompliziert, denn es gilt schon für den Fall konstanter Doppelschichtkapazität

$$\Gamma^* = \Gamma^*(c, U, t) \quad \text{und} \quad I = I = I(U, \frac{dU}{dt}, \Gamma^*).$$

Da eine vollständige Lösung dieses Gleichungssystems nicht bekannt ist, muss man weitere Vereinfachungen hinzunehmen. Für Adsorptionsmessungen, insbesondere von Zwischenprodukten, ist es zweckmässig, nur oxydierte oder reduzierte Form des Redoxsystems vorzugeben. In diesem Fall ist $\frac{dU}{dt}$ bei $t \approx 0$ und $t \approx \tau$ sehr gross, sodass zu Beginn und am Ende des Impulses fast der gesamte Strom zur Aufladung der Doppelschichtkapazität nötig ist. Hier ist die linke Seite von Gleichung (3) nahezu 0. Im Zwischenbereich überwiegt die Durchtrittsreaktion, d.h.

$$\frac{I}{zFA} + \frac{d\Gamma^*}{dt} \gg \frac{C}{zF} \frac{dU}{dt}$$

Durch geeignete Bestimmung der Zeitpunkte $t=0$ und $t=\tau$ lässt sich das Zeitintervall so definieren, dass der Ladestrom $\frac{C}{zF} \cdot \frac{dU}{dt}$ minimal wird (vgl. Abschnitt zur Bestimmung der Transitionszeit).

Der in diesem Bereich verbleibende Kapazitätsanteil wird zweckmässig zum Anteil der Adsorption hinzugezogen, was keinen grossen Fehler bedingt, solange $\frac{d\Gamma^*}{dt} \gg \frac{C}{zF} \frac{dU}{dt}$.
Damit wird aus (3)

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{(x=0)} = \frac{I}{zFA} + \frac{d}{dt}\left(\Gamma^* - \frac{C}{zF} U\right) = \frac{I}{zFA} + \frac{d\Gamma}{dt} \quad (3a)$$

In diesem verbleibenden Potentialbereich kann Γ als unabhängig von U angesehen werden. I ist von aussen vorgegeben, und U tritt nicht mehr in der Gleichung auf. Dagegen verbleibt Γ , eine Funktion von c und t . Die Diffusionsgleichung lässt sich daher nur lösen, wenn man als weitere Bedingung eine Annahme für den Verlauf von Γ als Funktion von t oder c , also die Adsorptionskinetik hinzunimmt. Bereits von Lorenz¹⁷ wurden 4 Fälle diskutiert:

1.) Zu Beginn des Impulses wird mit der gesamten Stromstärke die Adsorptionsschicht abgebaut und, erst danach wird der herandiffundierende Depolarisator entladen: (Abb. 1a)

$$-\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{I}{zFA} \quad \text{für } 0 < t < \delta; \quad \frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad \text{für } \delta < t < \tau$$

In diesem Fall erhält man eine Korrektur in t (s. Anhang), und es berechnet sich $\Gamma_1(t=0)$ zu

$$\Gamma_1(t=0) = \frac{I\tau}{zFA} (1 - y^2) \quad (4)$$

mit $y = \frac{zFA \sqrt{\pi D} c^0}{2I\sqrt{\tau}}$

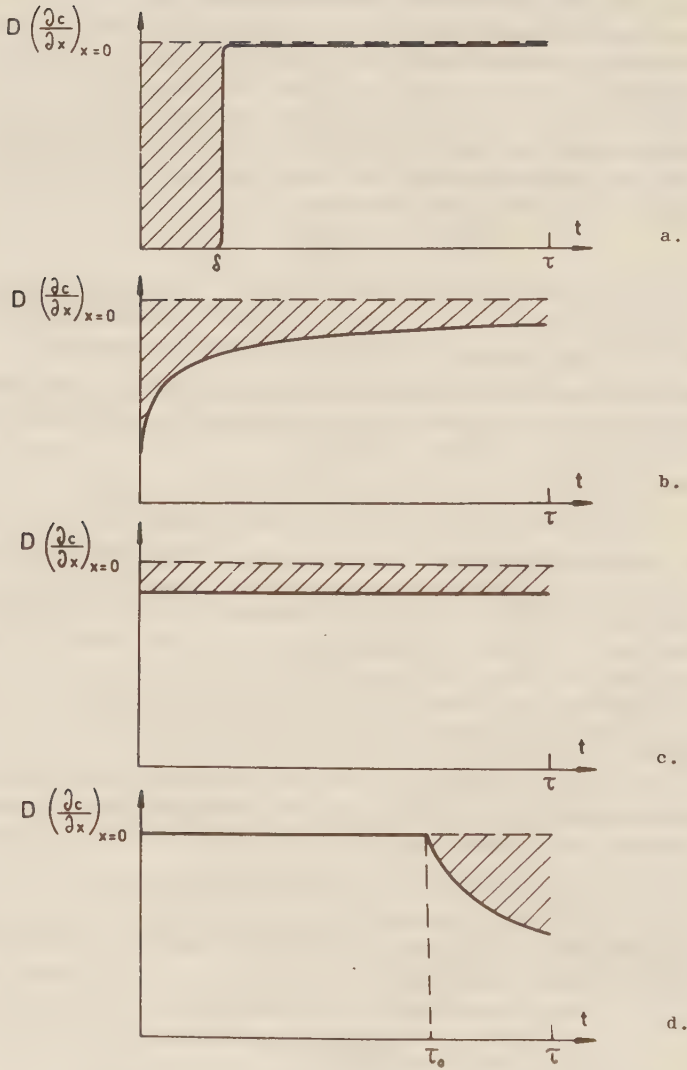


Abb.1: Charakterisierung der 4 Modelle durch den Konzentrationsgradienten an der Stelle $x=0$.

2.) Adsorptionsschicht und Diffusionsschicht werden gleichzeitig so abgebaut, dass Γ immer proportional $c(x=0)$ ist: (Abb.1b)

$$\frac{d\Gamma}{dt} = K \frac{dc(x=0)}{dt} \quad \text{für } 0 < t < \tau$$

Dies führt mit Hilfe von Laplace-Transformationen auf die Lösung (vgl. Anhang 1):

$$\Gamma_2(t=0) = \frac{I\tau}{zFA} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} u - 1 + \exp(u^2) \operatorname{erfc}(u)}{u^2} \quad (5)$$

mit $u = \frac{\sqrt{D\tau}}{K}$

und wegen $\Gamma_2(t=0) = K \cdot c(x, t=0)$

gilt

$$y = \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} u - 1 + \exp(u^2) \operatorname{erfc}(u)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} u} \quad (6)$$

Somit lässt sich wie bei 1.) $\Gamma_2(t=0)$ als $\Gamma(I\tau, y)$ darstellen. (Abb.2)

3.) Die Adsorptionsschicht wird mit konstanter Stromstärke abgebaut. Diese sei aber so bemessen, dass Γ und $c(x=0)$ gleichzeitig zur Transitionszeit zu Null geworden sind: (Abb.1c)

$$-\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\Gamma(t=0)}{\tau} \quad \text{für } 0 < t < \tau$$

Dies führt auf eine Korrektur in I:

$$\Gamma_3(t=0) = \frac{I\tau}{zFA} (1 - y) \quad (7)$$

4.) Zunächst wird die Diffusionsschicht abgebaut, als wäre keine Adsorption vorhanden. Dann wäre mit $t=\tau_0$ die Transitionszeit erreicht. Nun schliesst aber der Abbau der Adsorptionsschicht an, während dessen ein Teil des Stromes benötigt wird, um den nachdiffundierenden Depolarisator zu entladen und die Konzentration $c(x=0)$ auf Null zu halten: (Abb.1d). Die Bedingungen sind also:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad \text{für } 0 < t < \tau_0 \quad \text{und} \quad c(x=0) = 0, \quad \text{für } \tau_0 < t < \tau$$

Anson und Lingane²³ erhielten als Lösung:

$$\Gamma_4(t=0) = \frac{I\tau}{zFA} \left[\frac{1}{\pi} \arccos(2y^2 - 1) - \frac{2}{\pi} y \sqrt{1 - y} \right] \quad (8)$$

Wie die Gleichungen (4), (6), (7) und (8) zeigen, ist es zur Bestimmung von Γ zweckmässig, $\frac{zFA\Gamma}{I\tau}$ als Funktion der messbaren Grösse $y = \frac{zFA\sqrt{\pi D}}{2I\tau} c^0$ aufzutragen: (Abb.2)

Aus dieser Darstellung wird der Bereich, in dem Γ nach der verwendeten Näherung liegen kann, unmittelbar ersichtlich. Mit wachsender Stromstärke nimmt der Umsatz der durch Diffusion an die Elektrode gelangten Moleküle ab, sodass sich der Gesamtumsatz zu Gunsten der adsorbierten Moleküle verschiebt. Daher ist in allen Fällen die adsorbierte Menge bei grösserer Stromdichte genauer zu erfassen.

Γ , c und t sind über die Diffusionsgleichung und ihre Randbedingung (3) miteinander verknüpft. Statt einen speziellen Verlauf von $\Gamma(t)$ vorzugeben, wie in Fall 1, 3 und 4, ist es zur Diskussion der Adsorption anschaulicher, wie in Fall 2, den Zusammenhang von Γ und c während des Stromimpulses zu betrachten. Dies ist in Abb. 3 für die 4 diskutierten Möglichkeiten geschehen.

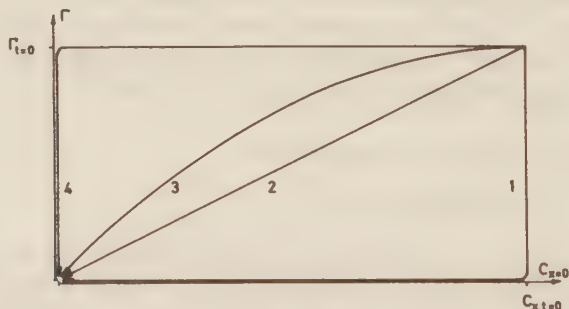


Abb.3

Der wahre Verlauf $\Gamma(c)$ hängt von der Adsorptionskinetik sowohl der Ausgangssubstanz als auch von der des elektrochemischen Reaktionsproduktes ab und liegt immer zwischen den Grenzen $\Gamma_1(c)$ und $\Gamma_4(c)$.

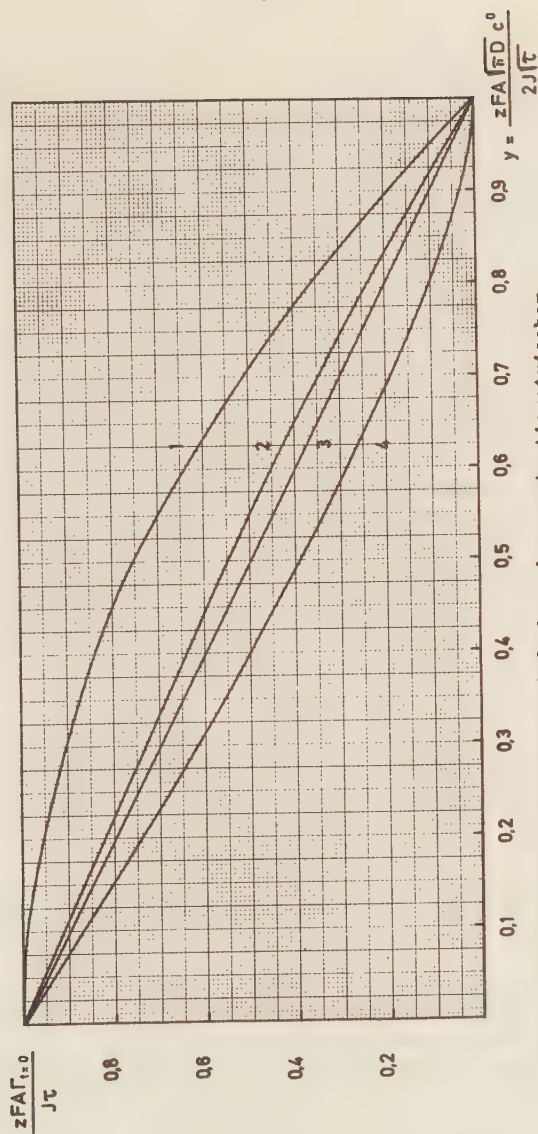


Abb.2 Diagramm zur Auswertung einfacher chronopotentiometrischer Messungen nach $\Gamma_{t=0}$ gemäss Modell 1 bis 4

Im Falle sehr kleiner Stromdichten wird die Adsorptionsschicht so langsam abgebaut, dass stets das Adsorptionsgleichgewicht eingestellt ist. Dieser Gleichgewichtsverlauf $\bar{\Gamma}(c)_{I=0}$ entspricht der Adsorptionsisotherme des Ausgangsproduktes, wenn das elektrochemisch gebildete Produkt nicht adsorbiert wird. Infolge konkurrierender Adsorption beider Stoffe verläuft $\bar{\Gamma}(c)_{I=0}$ stets unterhalb der Adsorptionsisotherme und wird bei gleicher Adsorbierbarkeit zu einer Geraden. Modellfall 2 beschreibt dann $\bar{\Gamma}(c)$ richtig.

Dem Modellfall 2 entspricht $\bar{\Gamma}(c)$ auch dann befriedigend, wenn die Ausgangskonzentration so gering ist, dass sie noch im nahezu linearen Anfangsteil der Adsorptionsisotherme liegt. Mit steigender Konzentration und bei überwiegender Adsorption des Ausgangsproduktes wird $\bar{\Gamma}(c)$ sich dem Grenzfall 4 nähern.

Erfolgt der elektrochemische Abbau der Adsorptionsschicht so schnell, dass sich das Gleichgewicht nicht mehr einstellt, sinkt die Oberflächenkonzentration $\bar{\Gamma}$ unter den Gleichgewichtswert. Es wird also zu Beginn des Impulses ein mit der Stromdichte wachsender Teil der Adsorptionsschicht nach dem Mechanismus des Falles 1 abgebaut, und erst von der niedrigeren Oberflächenkonzentration an liesse sich das Verhalten des Systems nach Modell 2 - 4 beschreiben. Mit zunehmender Stromdichte würde sich $\bar{\Gamma}(c)$ dem Grenzfall 1 nähern.

Dieser Grenzfall 1 ist ausserdem nur dann möglich, wenn der Depolarisator an der Elektrode auch reagieren kann ohne zuvor adsorbiert worden zu sein. Er setzt zwei nebeneinander mögliche Durchtrittsreaktionen voraus, eine, bei der adsorbierte, eine andere, bei der nicht adsorbierte Moleküle entladen werden. Sonst wäre die Transitionszeit erreicht, sobald $\bar{\Gamma} = 0$ geworden ist.

2.) Untersuchungen der Adsorption mittels galvanostatischer Doppelpulse mit Stromumkehr.

Durch einen Stromimpuls der Stärke I_1 und der Dauer t_1 wird eine bestimmte Menge Ausgangssubstanz elektrochemisch an der Elektrode umgesetzt. Dabei sinkt ihre Konzentration und damit bei Adsorption auch die Oberflächenkonzentration $\bar{\Gamma}$. Gleichzeitig steigt die Konzentration des elektrochemischen Reaktionsproduktes an.

Mit einem zweiten Impuls der Stärke I_2 in umgekehrter Richtung kann das Verhalten dieser Substanz untersucht werden, wenn sie sich

wieder elektrochemisch zum Ausgangsprodukt umsetzen lässt. Nach der Dauer des zweiten Impulses ist die Konzentration dieser Substanz vor der Elektrode wieder zu Null geworden, was sich durch einen Spannungssprung bemerkbar macht.

Wenn das Reaktionsprodukt der Elektrodenreaktion weder chemisch weiterreagiert noch adsorbiert wird, genügt zur Beschreibung seines Verhaltens die Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} c(x=\infty) &= 0 \\ D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{(x=0)} &= - \frac{I_1}{zFA} \quad \text{für } 0 < t < t_1 \\ D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{(x=0)} &= \frac{I_2}{zFA} \quad \text{für } t_1 < t < t_1 + \tau \end{aligned}$$

und den Anfangsbedingungen

$$c(t=0) = 0, \quad \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{(t=0)} = 0$$

Damit erhält man die Beziehung²⁴

$$\sqrt{\frac{t_1 + \tau}{\tau}} = \frac{I_1 + I_2}{I_1} \quad (9)$$

Wenn die Substanz zu einem Produkt weiterreagiert, das nicht beim gleichen Potential elektrochemisch umgesetzt werden kann, sinkt τ unter den durch (9) angegebenen Wert:

$$\sqrt{\frac{t_1 + \tau}{\tau}} > \frac{I_1 + I_2}{I_1}$$

Wird die Substanz hingegen durch Adsorption der ungehinderten Diffusion entzogen, steigt τ , und es gilt:

$$\sqrt{\frac{t_1 + \tau}{\tau}} < \frac{I_1 + I_2}{I_1}$$

Im Grenzfall dient die gesamte Ladungsmenge zum Auf- und Abbau der Adsorptionsschicht. Dann ist $I_1 t_1 = I_2 \tau$

Also gilt:

$$\frac{t_1 + \tau}{\tau} = \frac{I_1 + I_2}{I_1}$$

Entsprechend den Überlegungen für einfache Impulse wird durch die Adsorption des elektrochemischen Reaktionsproduktes die Randbedingung der Diffusionsgleichung verändert. Es gilt für das Reaktionsprodukt:

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{I_1}{zFA} + \frac{d\Gamma}{dt} \quad \text{für } 0 < t < t_1$$

$$D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I_2}{zFA} + \frac{d\Gamma}{dt} \quad \text{für } t_1 < t < t_1 + \tau$$

Da der Verlauf $\frac{d\Gamma}{dt}$ von t ohne Kenntnis der Adsorptionskinetik des des Reaktionsproduktes weder für den ersten noch für den zweiten Impuls bekannt ist, sind wieder spezielle Annahmen nötig. Es lassen sich z.B. die 4 für einen Impuls diskutierten Fälle beliebig für beide Impulse kombinieren. Von den auftretenden Möglichkeiten werden im Folgenden nur 4 diskutiert, von denen 2 gleichzeitig die Grenzen angeben, innerhalb derer sich Γ aus den Versuchsdaten bestimmen lässt.

1.) Während des ersten Impulses wird die Adsorptionsschicht mit einem konstanten Anteil der gesamten Stromstärke aufgebaut, zu Beginn des zweiten Impulses mit der gesamten Stromstärke I_2 wieder abgebaut (Abb.4a).

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{\Gamma}{t_1} \quad 0 < t < t_1$$

$$-\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{I_2}{zFA} \quad t_1 < t < t_1 + \delta$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad t_1 + \delta < t < t_1 + \tau$$

Mit den Vereinfachungen $a = \sqrt{\frac{t_1 + \tau}{\tau}}$, $b = \frac{I_2}{I_1}$ erhält man für Γ zur Zeit $t = t_1$ (vgl. Anhang)

$$\Gamma_1(t=t_1) = \frac{I_2 \tau}{zFA} \left[\frac{a^2 - 1}{b} - (a+1) \left(\frac{a+1}{2} - \sqrt{1 - \frac{a^2 - 1}{b} + \left(\frac{a+1}{2}\right)^2} \right) \right] \quad (11)$$

2.) Zu Beginn des ersten Impulses wird die gesamte Adsorptionsschicht aufgebaut, zu Beginn des zweiten Impulses wieder abgebaut (Abb.4b):

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{I_1}{zFA} \quad 0 < t < \delta_1$$

$$\frac{d\Gamma}{dt} = 0 \quad \delta_1 < t < t_1, \quad t_1 + \delta_2 < t < t_1 + \tau$$

$$-\frac{d\Gamma}{dt} = \frac{I_2}{zFA} \quad t_1 < t < t_1 + \delta_2$$

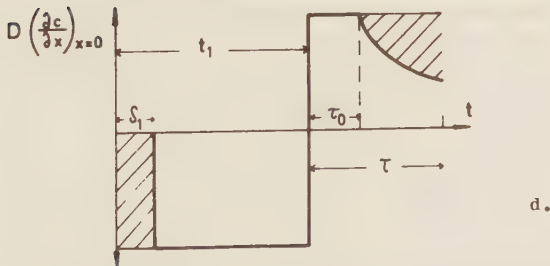
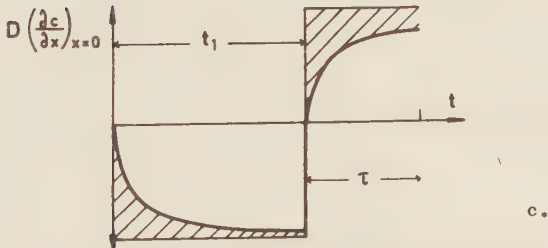
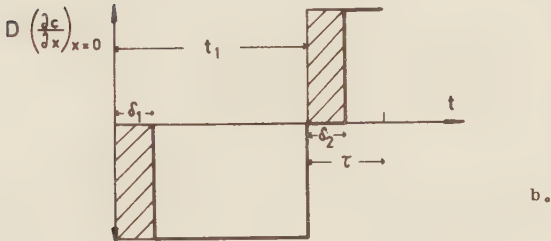
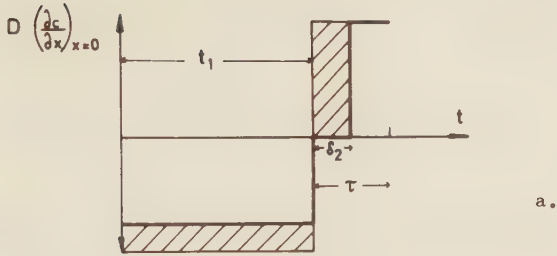


Abb. 4: Charakterisierung der 4 Modelle durch den Konzentrationsgradienten an der Stelle $x=0$

Man erhält für Γ zur Zeit $t=t_1$ (vgl. Anhang)

$$\Gamma_2(t=t_1) = \frac{I_2 \tau}{zFA} \left[1 - \frac{1 - \sqrt{1 + (b-1) \left(\frac{a^2-1}{b} - 1 \right)}}{b-1} \right]^2 \quad \text{für } b \neq 1 \quad (12)$$

$$\Gamma_2(t=t_1) = \frac{I_2 \tau}{zFA} \left[1 - \left(\frac{a^2-1-b}{2b} \right)^2 \right] \quad \text{für } b=1 \quad (12a)$$

3.) Adsorptionsschicht und Diffusionsschicht werden gleichzeitig in dem Masse auf- und abgebaut, dass Γ stets proportional $c(x=0)$ ist: (Abb.4c)

$$\Gamma = K \cdot c(x=0) \quad 0 < t < t_1 + \tau$$

Man erhält dann die Lösung (vgl. Anhang)

$$f\left(a \cdot \frac{\sqrt{D\tau}}{K}\right) = (1+b) f\left(\frac{\sqrt{D\tau}}{K}\right) \quad (13)$$

mit der Bedeutung $f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x - 1 + \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$

Mit Hilfe einer Rechenmaschine wurde die Grösse $\frac{\sqrt{D\tau}}{K}$ für diskrete Werte von b als Funktion von a berechnet. Eine graphische Darstellung dieser Rechenergebnisse (Abb.5) gestattet eine schnelle Auswertung der Gleichung (13) nach K .

Die Adsorption Γ zur Zeit $t = t_1$ berechnet sich dann nach

$$\Gamma_3(t=t_1) = \frac{I_1 t_1}{zFA} \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} u_1 - 1 + \exp(u_1^2) \operatorname{erfc}(u_1)}{u_1^2} \quad (14)$$

(Abb.6)

$$u_1 = \frac{\sqrt{Dt_1}}{K}$$

4.) Die Adsorptionsschicht wird zu Beginn des ersten Impulses aufgebaut und erst wieder abgebaut, nachdem durch den zweiten Impuls $c(x=0) = 0$ geworden ist. Der Abbau der Adsorptionsschicht erfolgt mit dem Anteil der Stromstärke, der nicht benötigt wird, um die nachdiffundierende Substanz zu entladen und die Konzentration auf Null zu halten.

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{dt} &= \frac{I_1}{zFA} & 0 < t < \delta_1 \\ \frac{d\Gamma}{dt} &= 0 & \delta_1 < t < t_1 + \tau_0 \\ c(x=0) &= 0 & t_1 + \tau_0 < t < t_1 + \tau \end{aligned}$$

$$\frac{t_1 + \tau}{\tau}$$

7.0

6.0

5.0

4.0

3.0

2.0

1.0

1

2

3

4

5

6

7

$$\frac{\sqrt{D\tau}}{K}$$

Abb. 5

Graphische Darst. zur
Auswertung nach Gl. 13

$$\frac{J_2}{J_1} = 4$$

8

6

5

3

2

1.5

1

0.5

0.25

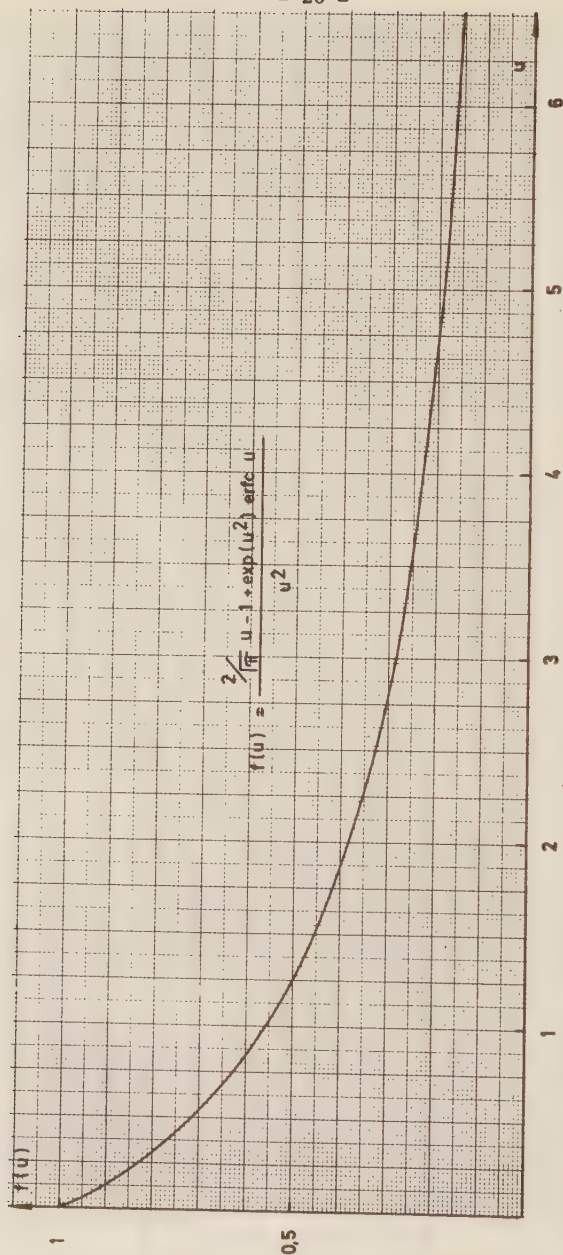


Abb. 6 Diagramm zur Auswertung nach Gl. 14

Herman, Tatwadi und Bard²² haben für den Fall $I_1 = I_2$ eine Lösung angegeben, die sich jedoch vereinfachen und verallgemeinern lässt. Es ergibt sich:

$$\Gamma_4(t=t_1) = \frac{I_2 \tau}{zFA} \left[\frac{(1+b)(1+r)}{\pi} \arccos \frac{1-r}{1+r} - \frac{(1+b)^2(1+s)}{\pi} \arccos \frac{1-s}{1+s} \right] \quad (15)$$

und

$$\Gamma_4(t=t_1) = \frac{I_2 \tau}{zFA} \left(\frac{a^2-1}{b} + \frac{2+b}{1+s} \right) = \frac{I_1 \delta_1}{zFA} \quad (15a)$$

$$\text{Dabei bedeutet } r = \frac{\tau}{\tau_0} - 1 \quad \text{und} \quad s = \frac{r}{(1+b)^2} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau - \delta_1 + \tau_0}$$

Die Auswertung nach Modell 1 liefert stets die grössten, die nach Modell 4 die kleinsten Werte für Γ . Der nach 1 angenommene Verlauf von $\Gamma(t)$ ist jedoch recht unwahrscheinlich. Daher ist es zweckmässig, das sehr ähnliche Modell 2 zu benutzen.

Zur schnellen Übersicht über die Grenzen, in denen das Ergebnis für Γ liegt, ist in (Abb.7) nach Gleichung (12), bzw. (12a) und (15, 15a) (Modell 2 und 4) $\frac{\Gamma zFA}{I_2 \tau}$ gegen $\frac{a}{1+b}$ mit b als Parameter aufgetragen. Aus dem Bild ergibt sich zunächst, dass der Einfluss der verschiedenen Modelle auf das Ergebnis von Γ immer geringer wird, je grösser b gewählt wird. Wenn man bei festem I_1 und t_1 I_2 variiert und hierfür $\Gamma(b)$ aufträgt, so muss Γ innerhalb des Maximums nach Modell 4 und des Minimums nach Modell 2 liegen. Die Resultate nach Modell 3 liegen meist in der Mitte zwischen den beiden Grenzfällen und dürften im allgemeinen den wirklichen Werten am nächsten kommen.

3.) Adsorptionsmessungen mit Hilfe einfacher potentiostatischer Einschaltvorgänge. (Chronocoulometrie)

Wird zum Zeitpunkt $t=0$ eine konstante Überspannung η an eine Elektrode angelegt, so fliesst ein zeitlich veränderlicher Strom, dessen Grösse in Abwesenheit von Adsorption nur durch Austauschstrom und Diffusion bedingt ist. Das Problem wurde von Gerischer und Vielstich²⁵ gelöst und führt nach Integration auf folgende Gleichung²⁰ für die an der Elektrode umgesetzte Ladung q als Funktion der Zeit.

$$q = \frac{1}{\lambda^2} \left[\exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda \sqrt{t}) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda \sqrt{t} - 1 \right] \quad (16)$$

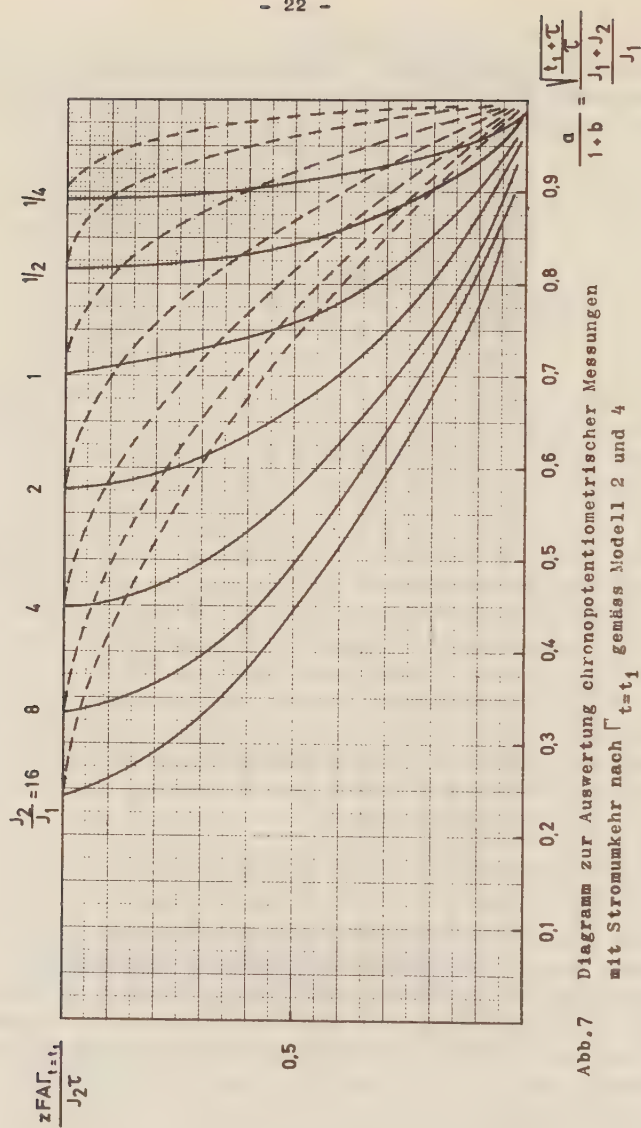


Abb.7 Diagramm zur Auswertung chronopotentiometrischer Messungen mit Stromumkehr nach $\Gamma_{t=t_1}$ gemäss Modell 2 und 4

mit

$$i^0 = zFA k^0 [c_{ox}(x=0) \exp(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta) - c_R(x=0) \exp(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta)]$$

$$\lambda = k^0 D_{ox}^{-\frac{1}{2}} \exp(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta) + k^0 D_R^{-\frac{1}{2}} \exp(\frac{(1-\alpha)zF}{RT} \eta)$$

Wenn $\lambda\sqrt{t} > 5$ wird, verschwindet das erste Glied in der Klammer und q steigt linear mit $\sqrt{t}$ an. Aus der Steigung $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{i^0}{\lambda}$ und dem Ordinatenabschnitt $\frac{i^0}{\lambda^2}$ lassen sich i^0 und λ einzelnen ermitteln und damit die kinetischen Grössen der Durchtrittsreaktion bestimmen.

Bei dieser Behandlung wurde der Einfluss der Doppelschichtkapazität und eventuell vorhandener Adsorption vernachlässigt. Auch wenn beide berücksichtigt werden, ist nach entsprechender Zeit die Doppelschicht umgeladen und die Adsorptionsschicht abgebaut, sodass die insgesamt umgesetzte Ladung q wieder den linearen Zusammenhang mit $\sqrt{t}$ liefert. Sie ist jedoch um die Summe aus adsorbierter Ladung $zF\Gamma$ und der Doppelschichtladung $C\eta$ vergrössert. Der Ordinatenabschnitt des extrapolierten linearen Kurvenverlaufs beträgt in diesem Falle

$$q(\sqrt{t} \rightarrow 0) = \frac{i^0}{\lambda^2} + zF\Gamma + C\eta \quad (17)$$

Diese 3 Glieder lassen sich näherungsweise einzeln ermitteln. Vorausgesetzt, dass die Doppelschichtkapazität nicht vom Depolarisator abhängt, ergibt sich $C\eta$ aus dem Ordinatenabschnitt bei Einschaltvorgängen in depolarisatorfreien Lösungen, in denen Γ und i^0 gleich Null sind. Der erste Summand ist bei genügend grosser Überspannung proportional $\frac{1}{k} \exp(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta)$, geht also mit zunehmendem η umso schneller gegen Null, je grösser die Standardaustauschstromdichte ist.

C) Apparatur und Ausführung der Messung

1.) Versuchsanordnung für chronopotentiometrische Messungen.

Die apparative Anordnung für chronopotentiometrische Messungen ist in Abb.8 schematisch dargestellt.

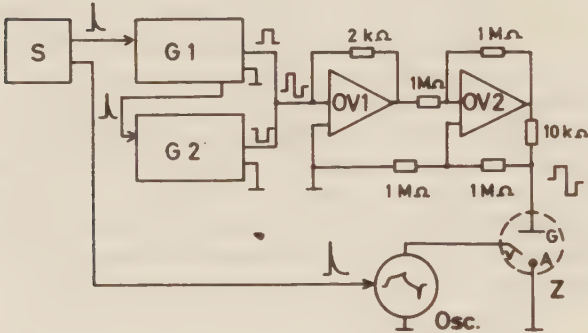


Abb.8: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für Chronopotentiometrie mit Stromumkehr.

S = Startschalter, G_1 und G_2 = Rechteckimpulsgeneratoren, OV1 und OV2 = operative Verstärker, Z = Zelle mit A = Arbeitselektrode, G = Gegenelektrode, V = Vergleichselektrode, Osc = Oscillograph.

Als Startschalter triggert ein bistabiler Multivibrator S einen ersten Impulsgeber G_1 und die Zeitablenkung des Oscillographen (Abb.9). Im Impulsgeber wird dadurch ein monostabiler Multivibrator angestoßen, dessen Schwingungsdauer zwischen $2 \cdot 10^{-5}$ und 20 sec kontinuierlich verändert werden kann. Über eine anschließende Gegentaktstufe, über Negation, Entkopplung und weiterer Negation steuert dieser Spannungsimpuls den eigentlichen Schalttransistor. Variable Widerstände im Emittierkreis gestatten eine Stromstärkeregelung zwischen 0 und 20 mA. Mit der Rückflanke dieses Impulses kann man einen zweiten Impuls-

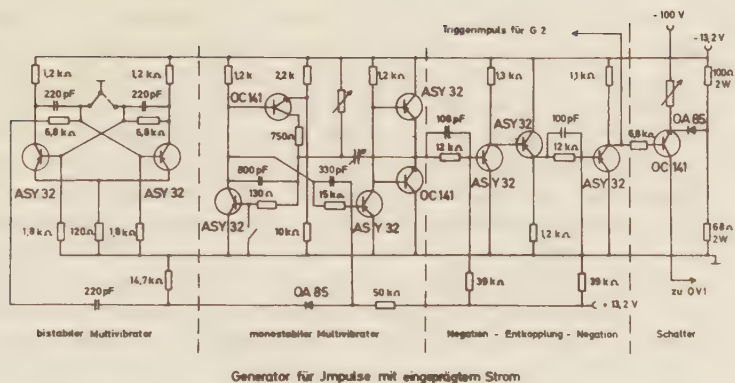


Abb.9: Schaltskizze des Startschalters und Impulsgenerators

geber G_2 triggern. Dieser unterscheidet sich von dem ersten dadurch, dass all n-p-n Transistoren durch komplementäre p-n-p Transistoren ersetzt sind und umgekehrt. Entsprechend liegt die Betriebsspannung nicht zwischen 0 und $-13,2$ V, -100 V, sondern zwischen 0 und $+13,2$ V, $+100$ V. Dadurch bekommt man einen Impuls, der sich mit umgekehrter Stromrichtung unmittelbar an den ersten anschliesst. (Umschaltzeit ist $0,15$ μ sec). Auf analoge Weise kann man durch zeitliches Hintereinschalten weiterer Impulsgeber beliebige Impulsprogramme erhalten. In der hier benutzten Apparatur waren zu diesem Zweck 2 weitere Impulsgeber vorgesehen. Dadurch, dass je zwei Impulsgeber gegeneinander geschaltet sind, sind die durch die Basisströme der Transistoren bedingten Restströme einander entgegengerichtet und kompensieren sich weitgehend. Die Zelle kann daher direkt in den Kollektorkreis geschaltet werden, ohne im Ruhezustand merklich polarisiert zu werden. Auf Grund des hohen Emittterwiderstandes von > 5 $k\Omega$ liefert diese Schaltung bereits annähernd galvanostatische Impulse, solange der gesamte Spannungsabfall an der Zelle (Ohmscher Anteil, Überspannungen und Gleichgewichtszellspannung) klein gegenüber dem Emittterpotential bleibt ($\sim -5,3$ V). Zur Verbesserung der Messgenauigkeit sollte die gal-

vanostatische Bedingung jedoch mit weniger als 1% Fehler erfüllt sein. Um dieses zu erreichen, wurden dem Impulsgeber zwei operative Verstärker nachgeschaltet. (Operational Amplifier Plug-In Unit, Tektronix, Inc.) Der erste operative Verstärker OV1 verwandelt den Stromimpuls wieder in einen Spannungsimpuls. Der zweite Verstärker regelt mittels seiner zweifachen operativen Rückkopplung die Spannung an dem in Serie zur Zelle liegenden $10\text{ k}\Omega$ Widerstand auf einen Wert, der der Eingangsspannung proportional ist. Somit ist der Strom in der Zelle konstant, solange die Änderungen des Zellwiderstandes gegen $2\text{ M}\Omega$ zu vernachlässigen sind. Die operativen Verstärker besitzen einen maximalen Verstärkungsfaktor von -2555 , und ihre Grenzfrequenz beträgt 15 MHz . Rechteckimpulse werden daher kaum verzerrt. Die Stromstärke ist allerdings auf $\pm 5\text{ mA}$ begrenzt. Durch die Kombination von zwei operativen Verstärkern bleibt die Polarität des Stromes aus dem Impulsgeber erhalten und die Drift des Nullpunktes wird besser unterdrückt. Um die gewünschte Stromstärke einzustellen, wurde die Zelle durch ein Amperemeter ersetzt und ein Dauerimpuls eingeschaltet.

Die Potentialzeitkurven wurden mit einem Speicheroszillographen registriert (Storage Oscilloscop Type 564, Differenzialamplifier Type 2A63, Time Base 3B3). Die Oscillogramme wurden unmittelbar ausgemessen oder photographiert und am Negativ ausgewertet. Bei Impulsen mit Stromumkehr ist es oft notwendig, den zweiten Impuls mit höherer Ablenkgeschwindigkeit zu messen. Dazu wurde die Triggerverzögerung des Oscillographen benutzt, oder der Oscillograph wurde erst mit dem Triggerimpuls für den zweiten Generator angestossen.

2.) Versuchsanordnung für chronocoulometrische Messungen

Zu den chronocoulometrischen Messungen dienten ausser den gleichen Apparateteilen wie bei der Chronopotentiometrie ein elektronischer Potentiostat P (Wenking) (Abb. 10). Über die Gegenelektrode G der elektrolytischen Zelle Z regelt er den Zellstrom so, dass das Potential der Vergleichselektrode V einem vorgegebenen Sollwert gleicht. Mit Hilfe eines Spannungsteilers S_p wurde die Gleichgewichtsspannung als Soll vorgegeben. Wenn der Impulsgenerator G dann vom Startschalter S getriggert wird, so addiert sich der Spannungsabfall, den der Stromimpuls an einem konstanten Widerstand

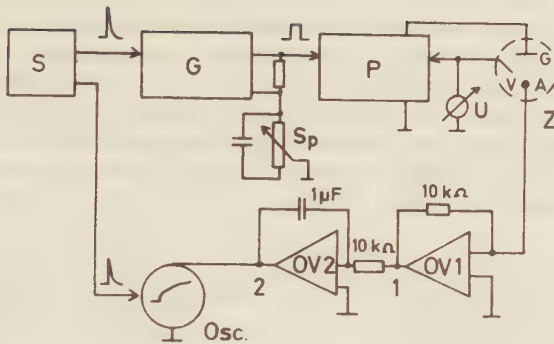


Abb. 10: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für Chronocoulometrie.

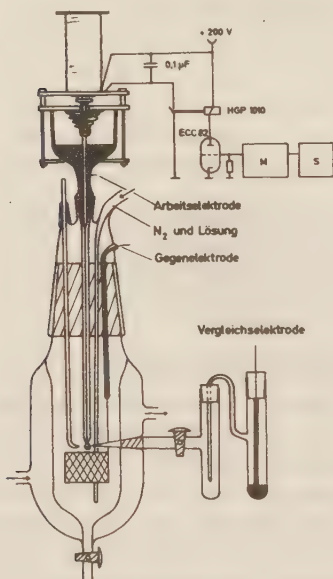
S = Startschalter, G = Rechteckimpulsgenerator, P = Potentiostat, Sp = Spannungsteiler, U = Voltmeter, OV1 und OV2 = operative Verstärker, Z = Zelle mit A = Arbeitselektrode, G = Gegenelektrode, V = Vergleichselektrode, Osc. = Oscillograph.

hervorrufen, zu dem eingestellten Gleichgewichtspotential.

Der erste operative Verstärker dient in dieser Schaltung als niederohmiges Strommessinstrument. Bei einem Eingangswiderstand von nur $4\ \Omega$ (bei einem Rückkopplungswiderstand von $10\ \text{k}\Omega$) ist die Arbeitselektrode praktisch auf Erdpotential. Die Ausgangsspannung (Punkt 1) dieses ersten operativen Verstärkers ist der Stromstärke in der Zelle proportional. Der zweite operative Verstärker integriert in der dargestellten Anordnung den Ausgangsimpuls des ersten Verstärkers über die Zeit. Wird der Speicheroscillograph mit Punkt 2 verbunden, so ist die registrierte Spannung unmittelbar der geflossenen Ladungsmenge proportional.

3.) Die elektrolytische Zelle.

Ein zylindrisches doppelwandiges Glasgefäß, das durch umlaufendes Wasser von 25°C thermostatiert wurde, bildete die elektrolytische Zelle. (Abb.11) Arbeitselektrode mit Tropfenabstreifer, sowie Gegenelektrode, Lösung und N_2 wurden durch eine Schliffkappe in das Gefäß gebracht. Durch eine eingeschliffene seitliche Durchföhrung gelangte die Spitze der Lugginkapillare unmittelbar an die Arbeitselektrode. Über eine Elektrolytbrücke ist diese Kapillare mit der Vergleichselektrode, einer gesättigten Kalomelektrode verbunden. Gegenelektrode bildete ein zylindrisches Pt-Netz.



Eine stationäre Hg-Tropfenelektrode war die Arbeitselektrode. Der Hg-Tropfen hing an einem Kapillarrohr, dessen oberer Ansatz durch einen eingeschliffenen Stahlstift (Remanitstahl) verschlossen wurde. Um den Tropfen schnell und reproduzierbar zu erneuern, wurde der Stahlstift durch einen Elektromagneten gegen einen Federdruck emporgehoben. Dauer und Höhe dieses Hubes bestimmten die Tropfengrösse. Die Höhe des Hubes wurde durch einen Anschlag vorgegeben. Sie betrug nur einige Zehntel Millimeter und gestattete lediglich eine Grobeinstellung der Tropfengrösse.

Abb.11: Elektrolytische Zelle mit Elektrodenanordnung und Tropfengeber.

S = Startschalter, M = monostabiler Multivibrator

Um zu vermeiden, dass beim Anschlag eine Stosswelle den neu gebildeten Tropfen sogleich wieder abschlägt, war die Anschlagmutter schwach verkantet worden. Zur Feinregulierung der Tropfengrösse liess sich die Dauer des Hubes sehr genau vorgeben. Ein einfacher Rechteckimpulsgenerator aus Startschalter und monostabilem Multivibrator, wie sie oben beschrieben wurden, bestimmte diese Zeitdauer. Der Impuls wurde verstärkt und schaltete dann über ein Relais (Mercury wetted Contact Relay, Type HGP 1010) den Strom im Elektromagneten. Dieses Relais erlaubte Einschaltdauern bis herunter zu 10^{-2} sec. Um für die Bildung jedes neuen Tropfens den gleichen Ausgangszustand zu haben, wurde der alte Tropfen mit einem Glasstab abgestreift.

Die im Hg gelöste Luft bildet bevorzugt an der Spitze des Stahlstiftes ein Bläschen, welches die Einstellung gleichbleibender Tropfenoberfläche stört. Deshalb wurde frisch destilliertes Hg unter Wasserstoffvakuum nochmals zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen von unten durch die Kapillare in das Vorratsgefäss hinein gedrückt.

Zur Einstellung des ersten Tropfens, aber auch zur weiteren Kontrolle der Tropfendurchmesser, diente ein Kathetometer mit Okularmikrometer. Damit konnte gesichert werden, dass Schwankungen des Tropfendurchmessers kleiner als 1% blieben, die Elektrodenoberfläche also auf 2% konstant blieb.

4.) Durchführung der Messungen.

Die Grundelektrolytlösung enthielt KNO_3 (0,1 m), KH_2PO_4 und Na_2HPO_4 (je 0,05 m). Es wurden nur doppelt destilliertes, frisch entgastes Wasser und p.a. Reagenzien nach Merck verwendet. Die Verunreinigungen dieser Reagenzien an Chloridionen sind noch so gering, dass die anodische Polarisierung des Hg unverändert durch Oxydbildung begrenzt wird.

In einem unmittelbar mit der Zelle verbundenen Mischgefäss wurde die gewünschte Lösung im Strom von N_2 , der über BTS-Katalysator vom restlichen O_2 befreit worden war, aus Hydrochinon bzw. Chinon und dem Grundelektrolyten hergestellt. Chinon wurde vor der Verwendung sublimiert. Die Lösung floss dann in die gründlich mit N_2 gespülte Zelle und sobald sie die Temperatur des Thermostaten von 25°C erreicht hatte, wurde mit der Messung begonnen.

Zu jeder Messung wurde der Tropfen erneuert und seine Konstanz geprüft.

Einen zusätzlichen Einfluss auf die Messungen könnte die Adsorption von Verunreinigungen aus der Lösung haben. Da sie vom Alter des Tropfens zur Zeit der Messung abhängen sollte, wurde die Transitionszeit bei Tropfen verschiedenen Alters gemessen. Zwischen 1 und 30 sec zeigten sich jedoch keine Unterschiede. Die meisten Versuche wurden etwa 5 sec nach Herstellung des Tropfens durchgeführt.

5.) Bestimmung der Transitionszeit.

Im Augenblick der Transitionszeit τ ist die Konzentration einer entladbaren Substanz an der Elektrodenoberfläche Null geworden. Ohne Berücksichtigung der Doppelschichtkapazität C sollte $(\frac{\partial U}{\partial t})(t=\tau) = \infty$ sein. In Wirklichkeit kann $(\frac{\partial U}{\partial t})$ jedoch nur den Maximalwert $\frac{I}{AC}$ erreichen.

Liegt eine merkliche Durchtrittsüberspannung vor, verläuft das Potential oberhalb der Idealkurve reiner Diffusionsüberspannung und die Steigung bei $t = \tau$ nimmt weiter ab.

Um trotz des so verformten Potentialsverlaufes die Transitionszeit genau und eindeutig bestimmen zu können, wurden verschiedene graphische Verfahren vorgeschlagen, (Abb.12a) die insbesondere den verflachten Verlauf zur Transitionszeit berücksichtigen.

Salié und Lorenz²⁶ gelang die Berechnung des Potentialzeitverlaufes unter Berücksichtigung der Doppelschichtaufladung, wenn ihnen τ bekannt ist. Sie setzten die nach Delahay und Mattax²⁷ gewonnenen Werte τ_1 in ihre Berechnung ein und zeigten, dass die gemessenen und die berechneten Potentialzeitkurven befriedigend übereinstimmten. Nur in wenigen Fällen mussten τ -Werte um 5 - 10% korrigiert werden.

Russell und Petersen²⁸ untersuchten die Brauchbarkeit der graphischen Verfahren zur Bestimmung von τ für den Fall völlig irreversibler Elektrodenreaktionen. Mit einem Digitalrechner analysierten sie den gesamten Kurvenverlauf und berechneten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate den mittleren τ -Wert. Mit diesem Wert verglichen ergibt das graphische Verfahren nach Kuwana²⁸ (τ_3) die besten Ergebnisse.

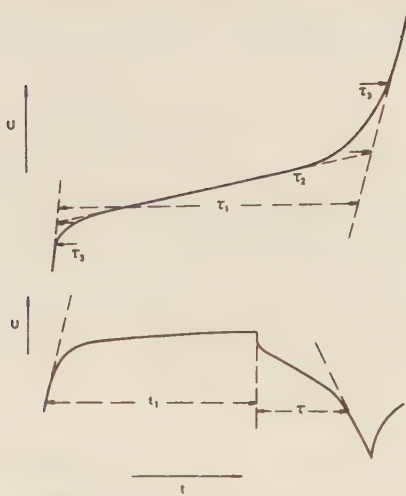


Abb.12) a. Bestimmung der Transitionszeit τ bei Anwendung einfacher Stromimpulse nach verschiedenen graphischen Methoden; τ_1 nach Delahay und Mattax²⁷, τ_2 nach Reinmuth²⁹, τ_3 nach Kuwana²⁸. τ_3 beginnt und endet, wo die Potentialkurve die Tangente verlässt.
b. Bestimmung der Zeit t_1 und τ bei Anwendung von Doppelimpulsen mit Stromumkehr.

Das Verfahren nach Reinmuth²⁹ (τ_2) gibt einen mittleren Wert und wurde in dieser Arbeit zur Auswertung der Oscillogramme mit einfachen Impulsen benutzt.

Ein etwas abgewandeltes Verfahren diente zur Bestimmung von t_1 und τ bei Messungen mit Doppelimpulsen und Stromumkehr. Es wurde eine Tangente an den Beginn der Potentialzeitkurve angelegt und ein Potential gewählt, das etwa um 0,1 V unter dem Potential zur Zeit $\tau/4$ des ersten Impulses liegt. Als Impulsdauer t_1 wurde dann die Zeitdifferenz zwischen Umschaltzeit und dem Zeitpunkt angegeben, an dem die Tangente das gewählte Potential überschreitet. Danach erniedrigt man dieses Potential um die Höhe des Ohmschen Spannungsabfalles zur Umschaltzeit und legt an das Ende des zwei-

ten Impulses die Tangente an. Die Transitionszeit τ ist dann die Zeitdifferenz zwischen der Umschaltzeit und dem Schnittpunkt der Tangente mit dem zuletzt gewählten Potential. (Abb.12b)

Diese Methode hat den Vorteil, dass für beide Impulse die gleiche Ladungsmenge zur Umladung der Doppelschicht berücksichtigt werden muss, und daher eine konstante Korrektur für Γ auftritt.

Das Anlegen der Tangente zur Zeit τ an die Potentialkurve ist nie ganz ohne eine gewisse Willkür möglich. Dies macht sich besonders bei kleinen Transitionszeiten bemerkbar. Um möglichst gleichmässige Bedingungen für die Auswertung herzustellen, ist es zweckmässig, bei Variation der Stromdichte die Spannungszeitkurve durch veränderte Zeitablenkung und durch Vertikalverschiebung möglichst immer in der gleichen Stellung auf dem Oscilloschirm abzubilden.

6.) Bestimmung der Elektrodenfläche und Einfluss ihrer Krümmung.

Mit einem Okularmikrometer wurde die Konstanz des Elektroden-durchmessers geprüft. Das gleiche Okularmikrometer kann aber auch dazu dienen, die Grösse der Oberfläche zu bestimmen.

Das zylindrische Zellgefäss verzerrt den Abbildungsmaassstab je nach der Richtung verschieden. Als Masse der Tropfelektrode erhält man:

waagerechter Durchmesser	1,22 mm
Höhe des Tropfens	1,26 mm
innerer Durchmesser des Kapillarendes	0,48 mm

Näherungsweise beträgt die Elektrodenfläche A:

$$A = 1,22 \cdot 1,26 \cdot \pi = 4,82 \pm 0,2 \text{ mm}^2$$

Zur Prüfung der Messanordnung und zur genaueren Eichung der Elektrodenoberfläche diente die galvanostatische Abscheidung von Cd aus HNO_3 -saurer CdSO_4 -Lösung. Cd^{2+} -Ionen werden nicht an Hg adsorbiert.²⁶ Im Falle einer kugelförmigen Elektrode gilt³⁰:

$$I\sqrt{\tau} = \frac{zF\sqrt{\pi D} A c^\circ}{2} \left[\frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot p}{1 - \exp(p^2) \operatorname{erfc}(p)} \right] \quad \text{mit } p = \frac{\sqrt{D\tau}}{r}$$

p bezeichnet das Verhältnis der Diffusionsschichtdicke $\sqrt{D\tau}$ zum Radius r der Elektrode. Ist $p \ll 1$, kann man die Reihenentwicklung nach dem ersten Glied abbrechen.

$$I\sqrt{\tau} = \frac{zF\sqrt{\pi D} Ac^0}{2} \left[1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} p \right]$$

Die zu erwartende Messgenauigkeit für I beträgt $\pm 1\%$, für τ je nach der Grösse von τ 2 - 6 %, und demnach für $I\sqrt{\tau}$ 2 - 4 %.

Die kugelförmige Gestalt der Elektrode ist zu vernachlässigen, wenn

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} p \leq 0,04$$

das bedeutet: $\tau \leq 0,85 \text{ sec}$ (mit $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $r = 0,65 \text{ mm}$)

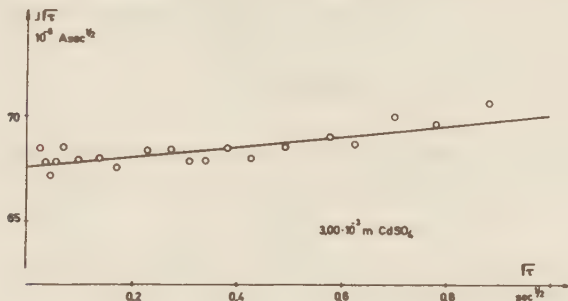


Abb.13: Chronopotentiometrische Ergebnisse der Eichmessungen in $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ m CdSO}_4$ -Lösung. Grundelektrolyt ist $0,1 \text{ m KNO}_3$ - und $0,01 \text{ m HNO}_3$ -Lösung.

In Abb.13 sind die Ergebnisse der Eichmessung mit einer $3 \cdot 10^{-3} \text{ m CdSO}_4$ -Lösung aufgetragen. Die Streuung in $I\sqrt{\tau}$ blieb unter 2%. Der Anstieg $\Delta(I\sqrt{\tau})$ gegen $\sqrt{\tau}$ in Folge der Kugelgestalt beträgt 3,5% bei $\tau = 1 \text{ sec}$.

Aus der Abb.13 erhält man:

$$\frac{zF\sqrt{\pi D} Ac^0}{2} = 67,6 \cdot 10^{-6} \text{ Asec}^{1/2}$$

mit: $z = 2$, $F = 96,5 \cdot 10^3 \text{ Asec} \cdot \text{Mol}^{-1}$, $c^0 = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ Mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ und³¹ $D = 6,8 \cdot 10^{-6} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$

berechnet man

$$A = 5,05 \text{ mm}^2$$

D.) Messergebnisse und ihre Diskussion.

1.) Adsorption von Hydrochinon.

Mit einfachen galvanostatischen und potentiostatischen Impulsen wurde zunächst die Adsorption des Hydrochinons in chinonfreien Lösungen untersucht. Anschliessend wurde durch galvanostatische Doppelimpulse mit Stromumkehr in Chinonlösung die Adsorption des Hydrochinons als elektrochemisches Reaktionsprodukt gemessen.

Die Ergebnisse der galvanostatischen Einschaltvorgänge bei verschiedenen Konzentrationen sind in Abb. 14 als Produkt $I\sqrt{\tau}$ in Abhängigkeit von I dargestellt. Dass Adsorption vorliegt, beweist der Anstieg der Kurven mit wachsendem I .

Eine Extrapolation der Kurven auf einen Minimalwert bei der Stromstärke $I = 0$ muss den Grenzfall reiner Diffusion liefern. Dann gilt für die verschiedenen Konzentrationen

$$(I\sqrt{\tau})_{I=0} = \frac{zFA\sqrt{\pi D}}{2} c^0 \quad (20)$$

Für kleine Konzentrationen ist dieser Fall verwirklicht und gestattet die Berechnung der Diffusionskonstanten zu

$$D = 0,59 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Bei grossen Ausgangskonzentrationen steigen die $I\sqrt{\tau}$ -Werte jedoch mit abnehmender Stromstärke wieder an. Daraus muss man folgern, dass bei grossen Ausgangskonzentrationen und langen Zeiten zusätzlich zur erwarteten Oxydation des Hydrochinons zu Chinon noch eine weitere elektrochemische Oxydation von Folgeprodukten stattfindet. Auf Grund später geschilderter Versuche, bei denen Chinon als Ausgangsprodukt vorlag, kann ausgeschlossen werden, dass diese Folgeprozesse in homogener Reaktion innerhalb der Lösung ablaufen.

Gemäss den 4 in Abschnitt B1 beschriebenen Modellen wurden die interpolierten Messergebnisse $I\sqrt{\tau}(I)$ mit Hilfe der graphischen Darstellung $\frac{zFA\sqrt{\tau}(t=0)}{I\sqrt{\tau}}(y)$ (Abb.2) nach τ ausgewertet. In Abb.15 sind diese τ -Werte als Funktion der Stromstärke I für die 4 niedrigsten Konzentrationen dargestellt. Man erhält für jede Messung 4 τ -Werte. Ohne eine weitere Interpretation kann man diesen Kurven lediglich entnehmen, dass der gesuchte Wert $\tau(t=0)$ zwischen dem Maximum der Kurve τ_4 und dem Minimum der Kurve τ_1 liegen muss.

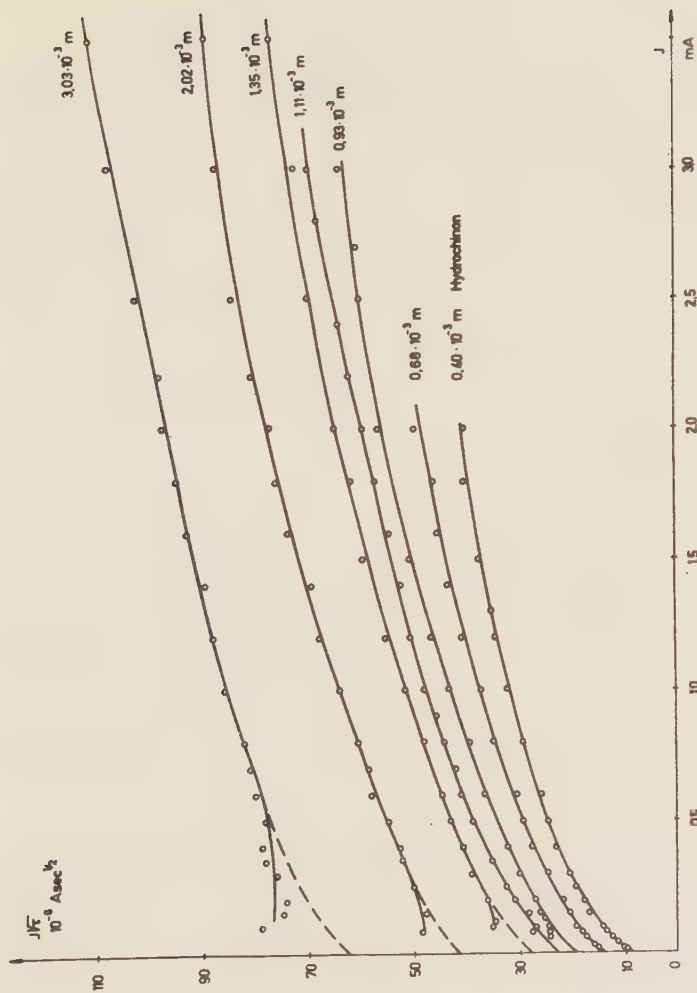


Abb. 14: Ergebnisse chronopotentiometrischer Messungen in Hydrochinonlösungen

Solange die Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion gross ist, bleibt das Adsorptionsgleichgewicht stets eingestellt. Dann ist der Verlauf $\Gamma(c)$ von der Stromstärke unabhängig. Nun tritt aber bei jedem der 4 Auswerteverfahren mit steigender Stromstärke der Anteil der Substanz, der durch Diffusion zur Elektrode gelangt, hinter dem adsorbierten zurück. Alle 4 Kurven müssen sich daher stetig einander nähern und sollten sich an den wahren Wert $\Gamma(t=0)$ anschmiegen.

Wenn jedoch mit zunehmender Stromstärke die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht mehr gross genug ist, ändert sich $\Gamma(c)$ und sinkt unter die Gleichgewichtskurve. Unmittelbar nach dem Einschalten des Stromes ändert sich Γ am stärksten, und es wird dann gemäss Mechanismus 1 ein der Stromstärke direkt proportionaler Teil $I\tau'$ der Adsorptionsschicht abgebaut. Von dieser niederen Oberflächenkonzentration aus lässt sich dann der Verlauf $\Gamma(c)$ genähert nach den Mechanismen 1 - 4 beschreiben, als ob kein Einfluss der Adsorptionskinetik vorläge. Für den Gesamtverlauf wirkt sich dies so aus, als ob die Fälle 2 - 4 mit grösser werdender Stromdichte in den Grenzfall 1 übergingen.

Für die in Abb.15 gewählte Darstellung der nach Modell 1 - 4 berechneten $\bar{\Gamma}$ -Werte in Abhängigkeit von I folgt, dass $\bar{\Gamma}_1$ sich dem gesuchten Wert $\Gamma(t=0)$ mit wachsendem I noch schneller nähern sollte und dass $\bar{\Gamma}_4$ sich ihm langsamer nähern oder bei bestimmten Stromstärken wieder von $\Gamma(t=0)$ entfernen sollte. Dies ist auch der Fall, wie Abb.15 zeigt. Bei den niederen Konzentrationen und bei Stromstärken bis zu 2 mA hat die Adsorptionskinetik bereits einen grossen Einfluss auf den Verlauf $\Gamma(c)$. Gleich welcher Wert zwischen $\bar{\Gamma}_1$ und $\bar{\Gamma}_4$ der wahre Wert $\Gamma(t=0)$ ist, entfernt sich $\bar{\Gamma}_4$ mit wachsender Stromstärke von ihm. Wenn $\bar{\Gamma}_2$ und $\bar{\Gamma}_3$ ihn schneiden, verläuft $\Gamma(c)$ bei niedrigen Stromdichten zwischen Fall 3 und 4, bei hohen Stromdichten zwischen Fall 2 und 1.

Um den Einfluss der Adsorptionskinetik auf die Berechnung von $\bar{\Gamma}$ wenigstens näherungsweise zu berücksichtigen, kann man die Modelle 2 - 4 dem veränderten $\Gamma(c)$ entsprechend ändern. Dazu verkleinert man die Transitionszeit τ um die Relaxationszeit τ' , währenddessen $\bar{\Gamma}$ nach Modell 1 um $I\tau'$ abnimmt, und berechnet die verbleibende Adsorptionsschicht mit $\tau - \tau'$ nach Modell 2 - 4. Die Korrekturgrösse

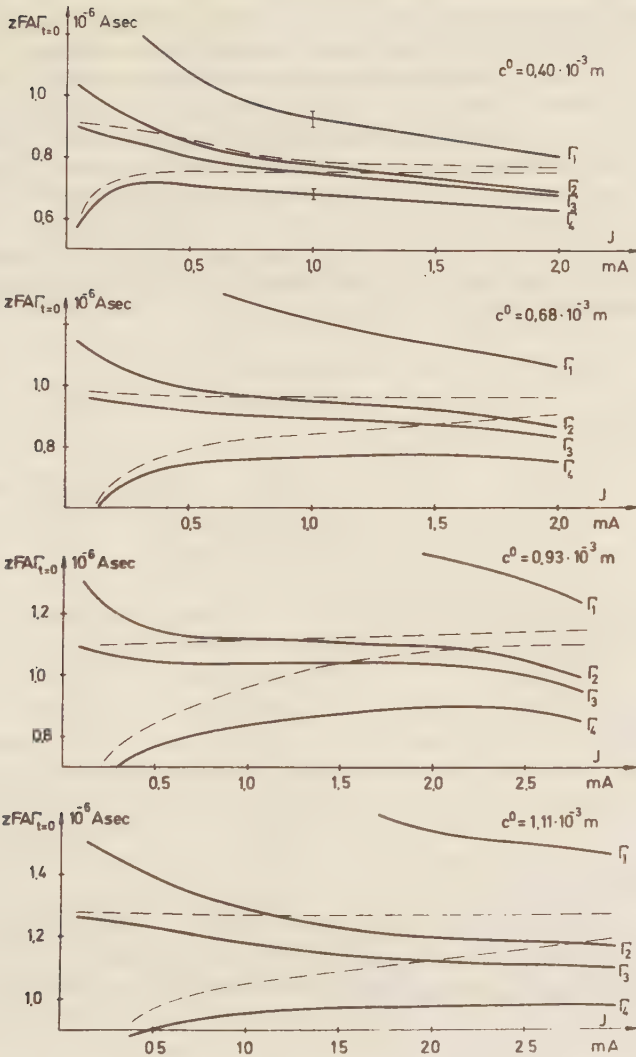


Abb.15: Berechnete Werte Γ_1 bis Γ_4 für 4 Kurven der in Abb.14 wiedergegebenen Messungen

τ' , die das Absinken des Verlaufs $\Gamma(c)$ mit der Stromstärke beschreibt, wurde richtig gewählt, wenn die korrigierte Kurve Γ_4 sich dem wahren Wert $\Gamma(t=0)$ wieder monoton nähert. Auch Γ_2 und Γ_3 sollten kein Maximum oder Minimum aufweisen, wenn nach der Zeit τ' das um $1\tau'$ korrigierte $\Gamma(c)$ sich nahezu so verhält, wie ein gleiches Γ ohne Berücksichtigung der Kinetik gemäss Modell 1 - 4. Die in Abb. 15 gestrichelt eingezeichneten Kurven Γ_4 und Γ_3 wurden mit $\tau' = 3 \cdot 10^{-4}$ sec berechnet. Die Messungen bei der niedrigsten Konzentration haben den stärksten Einfluss auf die Wahl von τ' . Bei der vorliegenden Konzentration von $0,4 \cdot 10^{-3}$ m kann die Toleranz von τ' mit $\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ sec angegeben werden. Bei den höheren Konzentrationen könnte τ auch kleiner sein.

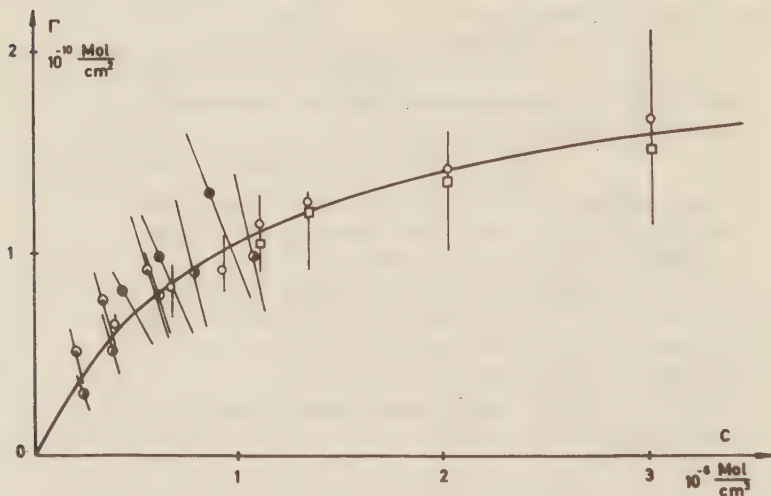


Abb.16: Adsorptionsisotherme des Hydrochinons bei 25°C in 0,1 m Nitrat- und Phosphatlösung bei pH = 6,7. Die eingezeichneten Messpunkte wurden nach den verschiedenen Verfahren erhalten: $\circ$ mit galvanostatischen Stromimpulsen, $\square$ mit potentiostatischen Stromimpulsen, $\bullet$ mit galvanostatischen Doppelimpulsen mit Stromumkehr und den Stromstärken $I_1 = 0,05$ mA; 0,1 mA; 0,5 mA.

Durch die Hinzunahme der kinetischen Korrektur ist der Bereich, in dem $\bar{\Gamma}$ ($t=0$) liegen kann, so sehr eingeschränkt worden, dass die Bestimmung der Adsorptionsisotherme danach leicht gelingt. Wie auf Seite 9 ausgeführt wurde, enthalten die der Abb.15 entnommenen $\bar{\Gamma}$ -Werte noch einen kleinen, durch die Grösse $\frac{CU}{zF}$ gegebenen Anteil der Doppelschichtladung. C wurde in elektrolyt-freier Lösung mittels galvanostatischer und potentiostatischer Stromimpulse zu $22 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ bestimmt. Entsprechend einem mittleren Potentialanstieg von 0,1 V wurden die erhaltenen $\bar{\Gamma}$ -Werte um $0,11 \cdot 10^{-10} \text{ Mol}/\text{cm}^2$ verringert und in Abb.16 gegen die Ausgangskonzentration c^0 aufgetragen. (Bezeichnung: 0) Die Senkrechten kennzeichnen den Bereich zwischen dem Maximum der Kurve $\bar{\Gamma}_4$ und dem Minimum der Kurve $\bar{\Gamma}_1$.

Die in Abb. 16 eingezeichnete, den Messpunkten angepasste Adsorptionsisotherme ist eine Langmuir-Kurve der Form

$$\bar{\Gamma} = \bar{\Gamma}_{\infty} \frac{c}{\frac{k_D}{k_A} + c} \quad (21)$$

mit den Konstanten $\bar{\Gamma}_{\infty} = (2,1 \begin{smallmatrix} +0,4 \\ -0,6 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-10} \text{ Mol}/\text{cm}^2$

$$\frac{k_D}{k_A} = (1,0 \begin{smallmatrix} +0,1 \\ -0,1 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{-6} \text{ Mol}/\text{cm}^3$$

Die Genauigkeitsangaben beziehen sich nicht auf den wahren Fehler, sondern geben den Interpretationsbereich an, den die Messungen ohne kinetische Korrektur zulassen.

Diese Adsorptionsisotherme des Hydrochinons wurde durch die Bestimmung von $\bar{\Gamma}$ aus potentiostatischen Messungen bestätigt. Die unmittelbar erhaltenen Oscillogramme mit $q(t)$ wurden in die Darstellung $q(\sqrt{t})$ übertragen. Ein Beispiel eines solchen Oscillogramms gibt Abb.17, für die umgerechnete Kurve Abb.18. Wenn die angelegte Überspannung η hinreichend gross ist, sollte für den durch Extrapolation von grossen Zeiten auf $\sqrt{t} = 0$ gewonnenen Ordinatenabschnitt gelten:

$$q(\sqrt{t} \rightarrow 0) = zF\bar{\Gamma} + C\eta$$

Dass dies hier noch nicht erfüllt ist, ersieht man daraus, dass die zum ausschliesslich diffusionsbestimmten Teil der Kurve parallele Tangente an den Beginn der Kurve $q(\sqrt{t})$ nicht durch den Koordinaten-nullpunkt geht. Eine weitere Vergrösserung der Überspannung

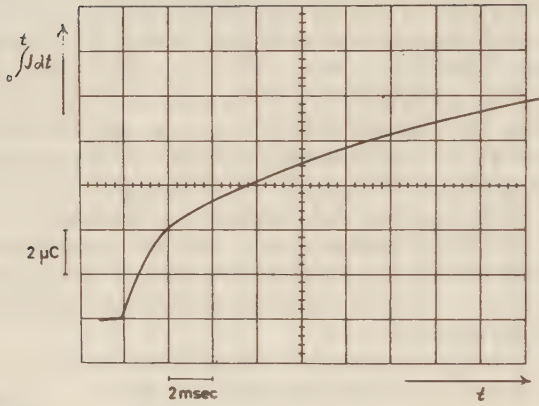


Abb.17: Oscillographisch registrierte Ladungszeitkurve der Chronocoulometrie. $1,1 \cdot 10^{-3}$ m Hydrochinonlösung;
 U : von $-0,1$ bis $+0,2$ V geg. ges. K.E.

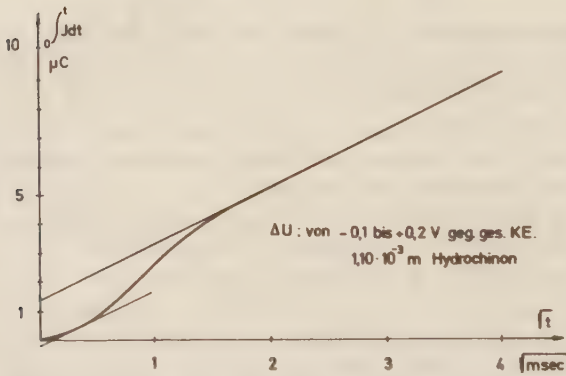


Abb.18: Ladungszeitkurve der Abb.17 in den Koordinaten q und $\sqrt{t}$.

ist nicht möglich, da bei höheren Potentialen die Oxydation von Hg zu HgO einsetzt. Darum wurde in den untersuchten Fällen der Ordinatenabschnitt $q(\sqrt{t} \rightarrow 0)$ näherungsweise durch den Betrag ersetzt, um den die Parallelen verschoben sind. Mit dem in depolarisatorfreien Lösungen gemessenen Wert von $22 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ für C und dem vorgegebenen Betrag der Überspannung von 0,3 V wurden die Γ -Werte berechnet und in Abb.16 eingetragen. (Bezeichnung: $\square$)

Abb.19 gibt die Messergebnisse wieder, die bei Anwendung galvanostatischer Doppelimpulse mit Stromumkehr in Lösungen von Chinon erhalten wurden. Da für jede Kurve I_1 und t_1 unverändert blieb, gehört zu jeder Kurve ein konstantes $\Gamma(t=t_1)$. Mit Hilfe der graphischen Darstellung in Abb. 7 kann aus jedem Punkt dieser Kurve ein $\Gamma_2(t=t_1)$ und ein $\Gamma_4(t=t_1)$ berechnet werden. Wie bei der Auswertung der Messungen mit einfachen Impulsen stellen die beiden erhaltenen Γ -Werte die Grenzwerte dar, zwischen denen der wahre Wert liegen muss. Durch eine Vergrößerung von I_2 und somit von I_2/I_1 verkleinert sich dieses Intervall. Die berechneten Werte für $\Gamma_2(t=t_1)$, $\Gamma_3(t=t_1)$ und $\Gamma_4(t=t_1)$ sind in Abb.16 eingetragen. Dabei geben die schrägliegenden Striche den Bereich zwischen dem Maximum der Kurve $\Gamma_4(t=t_1)$ und dem Minimum der Kurve $\Gamma_2(t=t_1)$ an. Die Striche liegen schräg, weil die durch $I_1 t_1$ gegebene Strommenge für jeden durch den verwendeten Ansatz erhaltenen Wert von Γ auch einen Wert für $c(x=0, t=t_1)$ bedingt, wobei zu einem grösseren Γ -Wert ein kleineres c gehört und umgekehrt. Die nach Gl.13 und 14 (bzw. Abb.5 und 6) berechneten Werte $\Gamma_3(t=t_1)$ wurden gemittelt und durch je nach der Stromstärke I_1 (Abb.19a-c) verschieden ausgefüllte Kreise in Abb.16 eingezeichnet. Die Reproduzierbarkeit der Messung von Γ bei Annahme eines bestimmten Modells beträgt etwa 10-20 %.

Lässt man alle Modelle bei der Auswertung zu, so wird die mittels galvanostatischer Einzelimpulse erhaltene Adsorptionsisotherme durch die Ergebnisse mit galvanostatischen Doppelimpulsen bestätigt. Diese Methode ist also geeignet, das Adsorptionsverhalten elektrochemischer Reaktionsprodukte wiederzugeben, wenn auch die Interpretationsbreite der Messungen recht gross ist. Da zuviele Faktoren den Verlauf $\Gamma(c_{x=0})$ beeinflussen, muss man darauf verzichten, ein bestimmtes Modell zu bevorzugen.

So ist auch im Falle des Adsorptionsgleichgewichtes der wahre Verlauf $\Gamma(c_{x=0})$ nicht mit der Abb.16 gezeichneten Adsorptionsiso-

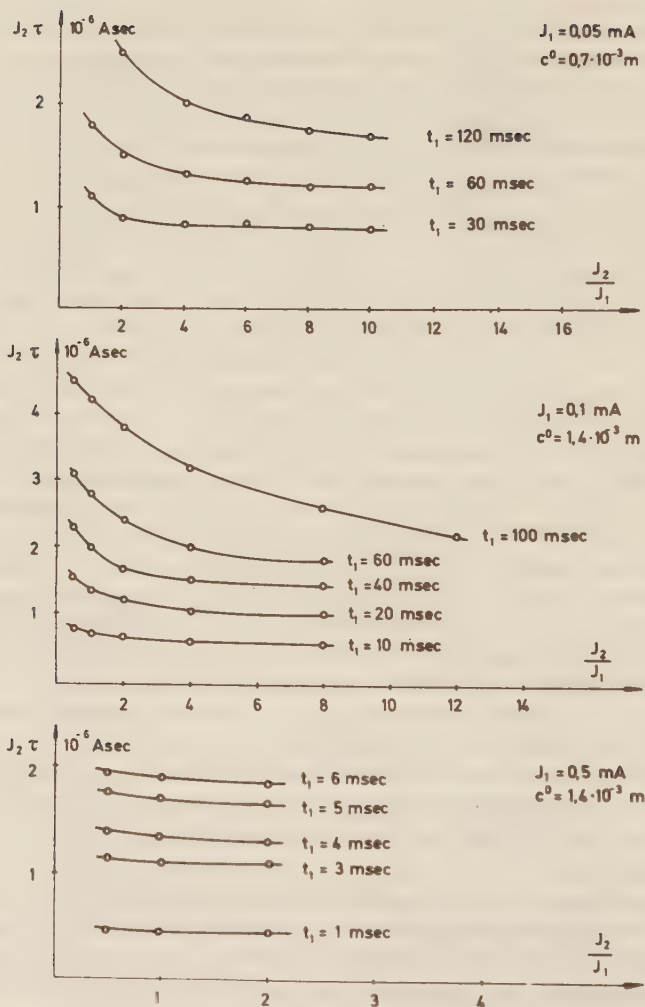


Abb.19: Messergebnisse der Chronopotentiometrie mit Stromumkehr zur Untersuchung der Hydrochinonadsorption in Lösungen von Chinon

therme identisch, wenn die Adsorption des Hydrochinons mit der des Chinons konkurriert. In diesem Fall gilt unter der Annahme, dass $\bar{\Gamma}_\infty$ für Hydrochinon und Chinon gleich ist:

$$\frac{\bar{\Gamma}_h}{\bar{\Gamma}_\infty} = \frac{c_H}{c_H + \left(\frac{k_D}{k_A}\right)_H + c_Q \left(\frac{k_D}{k_A}\right)_H \left(\frac{k_A}{k_D}\right)_Q} \quad (22)$$

Die wahren Werte $\bar{\Gamma}(t=t_1)$ sollten also alle unterhalb der Adsorptionsisotherme liegen, ausser wenn zur Zeit $t=t_1$ $c(x=0)$ bereits Null geworden ist. Da in erster Näherung $c_H + c_Q = c^0$, bedeutet gleiche Adsorbierbarkeit von Hydrochinon und Chinon $\left\{ \frac{k_{DH}}{k_{AH}} = \frac{k_{DQ}}{k_{AQ}} \right\}$, dass der Verlauf $\bar{\Gamma}(c_{x=0})$ des Adsorptionsgleichgewichtes sich dem Modellfall 3 angleicht. Dann wird aus Gl.22

$$\bar{\Gamma}_H = K \cdot c_{H(x=0)}$$

Jede adsorptionskinetische Hemmung verändert den Verlauf $\bar{\Gamma}(c_{x=0})$ während des ersten Impulses zu höheren $\bar{\Gamma}$ -Werten, während des zweiten zu niederen Werten. Somit sollte $\bar{\Gamma}(t=t_1)$ bei gleichbleibendem $c(x=0, t=t_1)$ mit grösser werdendem I_1 ebenfalls grösser werden. Auf Grund der oben näherungsweise ermittelten Relaxationszeit $\tau' = 3 \cdot 10^{-4}$ sec sollte bei Stromstärken von $I = 0,5$ mA ein kinetisch bedingter Überschuss $\Delta \bar{\Gamma} = I_1 \tau'$ von $0,15 \cdot 10^{-6}$ Asec auftreten, d.h. bei der vorliegenden Elektrodenoberfläche und $z = 2$ ca. $0,15 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm².

Die oben genannte Reproduzierbarkeit von 10 bis 20 % lässt erwarten, dass bei dieser Stromstärke ein kinetischer Effekt gerade bemerkbar wird. Die zu $I_1 = 0,5$ mA gehörigen Messpunkte in Abb. 16 lassen dies erkennen, denn sie liegen deutlich höher als die Werte bei kleineren Stromstärken. Grössere Stromstärken lassen sich nicht verwenden, da die Durchtrittsüberspannung dann so stark ansteigt, dass die Transitionszeit sich nicht mehr mit der für die obige Fehlerabschätzung erforderlichen Genauigkeit bestimmen lässt. Ausserdem verlangt eine genaue Messung von $\bar{\Gamma}$ einen möglichst grossen Wert von I_2/I_1 . I_2 kann aber nicht weiter gesteigert werden, wenn dann die Transitionszeit schon bis zu 0,1 msec gesunken ist.

2.) Adsorption des Chinons.

In der gleichen Weise wie die Adsorption des Hydrochinons, jedoch mit kathodischen Impulsen, wurde auch die des Chinons untersucht.

Die Ergebnisse der Chronopotentiometrie mit einfachen Impulsen sind in Abb.20 dargestellt.

Extrapoliert man die Kurve $I\sqrt{t}$ gegen $I = 0$, so lässt sich aus dem Ordinatenabschnitt (nach Gl.20) die Diffusionskonstante des Chinons berechnen. Es gilt:

$$D = (0,68 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$$

Mit Hilfe der graphischen Darstellung in Abb.21 wurden die Messergebnisse nach $\Gamma_1(t=0)$ und $\Gamma_4(t=0)$ ausgewertet. Das Minimum von $\Gamma_1(t=0)$ und das Maximum von $\Gamma_4(t=0)$ stellen den Bereich dar, in dem der gesuchte Γ -Wert liegen muss. Der Bereich ist in Abb.21 für jeden Messpunkt als eine Senkrechte dargestellt.

Um den Bereich, in dem Γ liegen kann, weiter einzuengen, wurde auch hier eine adsorptionskinetische Korrektur angebracht. Es ergab sich als bester Wert für τ'

$$\tau' = 2 \pm 0,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}$$

Die mit diesem τ' korrigierten Γ -Werte sind als Kreise in Abb.21 gegen die Ausgangskonzentration aufgetragen.

Die Adsorption des Chinons ist schwächer als die des Hydrochinons, und alle Messpunkte liegen noch im fast linearen Anfangsteil der Adsorptionsisotherme. Daher lässt sich Γ_∞ nur sehr ungenau bestimmen. Die in Abb.21 eingezeichnete Adsorptionsisotherme nach Gl.(21) ist den mit der kinetischen Korrektur berechneten Punkten optimal angepasst und besitzt die Konstanten

$$\Gamma_\infty = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^2$$

$$\frac{k_D}{k_A} = 4,7 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$$

Verzichtet man auf die kinetische Korrektur, ist die Unsicherheit sehr gross. Man erhält

$$\Gamma_\infty > 0,8 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^2$$



Abb. 20: Ergebnisse chronopotentiometrischer Messungen in Chinonlösungen

und für die Steigung $K = \frac{\Gamma_{\infty} k_A}{k_D}$

$$0,35 \cdot 10^{-4} \text{ cm} < K < 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

somit für

$$\frac{k_D}{k_A} > 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ Mol/cm}^3$$

Einschaltvorgänge in Hydrochinon hatten gezeigt, dass das Produkt $I\sqrt{t}$ bei $I \rightarrow 0$ ansteigt, wenn die Konzentration oberhalb 10^{-3} m liegt. Diese Beobachtung wäre erklärlich, wenn das gebildete Chinon chemisch zu einer wiederum oxydierbaren Substanz weiterreagiert.

Dann sollte man andererseits bei kathodischen Einschaltvorgängen in Chinonlösungen erwarten, dass das Produkt $I\sqrt{t}$ mit zunehmendem Alter der Lösung abnimmt. In alkalischer Lösung ist dies der Fall^{34,21}. Bei den in der vorliegenden Arbeit benutzten pH-Wert von 6,7 erwies sich Chinon jedoch als stabil.

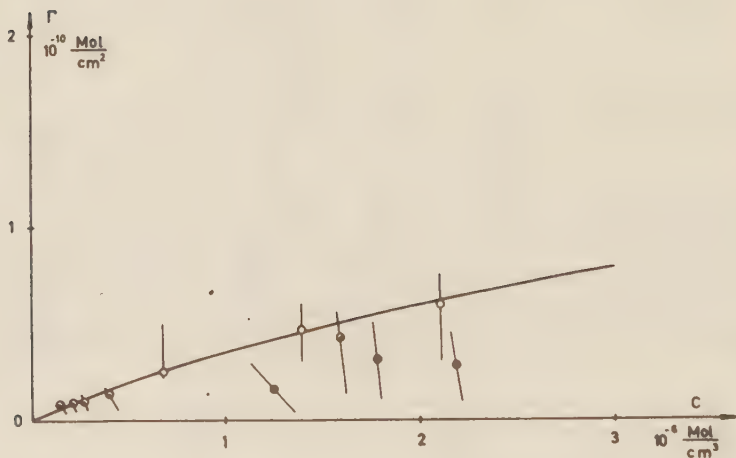


Abb.21: Adsorptionsisotherme des Chinons bei 25°C in 0,1 m Nitrat- und Phosphatlösung bei pH = 6,7. Die eingezeichneten Punkte wurden nach den verschiedenen Verfahren erhalten: O mit galvanostatischen Stromimpulsen, ● ; ● ; ● mit galvanostatischen Doppelimpulsen mit Stromumkehr und den Stromstärken $I_1 = 0,1 \text{ mA}$; $0,2 \text{ mA}$; $0,4 \text{ mA}$; $1,0 \text{ mA}$.

Bei der oxydierten Substanz kann es sich daher nur um die Hg-Elektrode selbst handeln, die dabei zum Oxyd oder zu einer Hydrochinonverbindung oxydiert wird. Die Differenz zwischen dem Potential der Hg/HgO-Elektrode und dem Normalpotential der Chinon/Hydrochinon-Elektrode beträgt 0,23 V. Das Korrosionspotential, dass sich erst nach einigen Minuten einstellte, war etwa 0,06 V positiver als das Chinon/Hydrochinon-Normalpotential. Potentiostatisch liess sich dieses Gleichgewichtspotential nicht reproduzierbar vorgeben. Die Elektrode war somit schon vor dem potentiostatischen Stromimpuls in wenig definierter Form vorpolarisiert. Aus diesem Grunde liess sich die chronocoulometrische Adsorptionsmessung des Chinons nicht reproduzierbar durchführen.

In Abb.22 sind die Messergebnisse der Untersuchung der Adsorption des Chinons in Hydrochinonlösungen mit galvanostatischen Doppelimpulsen und Stromumkehr zusammengestellt. Sie wurden wie oben beschrieben mit Hilfe der graphischen Darstellung in Abb.7 nach Γ ausgewertet.

Eine mögliche Oxydation des Hg durch Chinon sollte die Adsorptionsuntersuchungen des Chinons in Hydrochinonlösungen mit galvanostatischen Doppelimpulsen stören, wenn am Ende des ersten Impulses die Konzentration des Chinons vor der Elektrode so gross ist, dass diese Reaktion merklich ablaufen kann. Die Ladungsmenge $I_2 \tau$ wird dadurch wieder abnehmen und zu einer scheinbaren Verminderung von Γ führen.

Die in Abb.21 dargestellten Ergebnisse bestätigen dieses. Mit steigender Konzentration nimmt die Oberflächenkonzentration zunächst zu, um bei höheren Konzentrationen und längeren Zeiten scheinbar wieder abzunehmen, da hier der Einfluss der Folgereaktion den der Adsorption übertrifft.

3.) Diskussion der Adsorptionskinetik.

Mit Hilfe eines einfachen adsorptionskinetischen Ansatzes kann die Relaxationszeit τ_H^I und τ_Q^I durch die Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten k_A und k_D des Hydrochinons und des Chinons ausgedrückt werden.

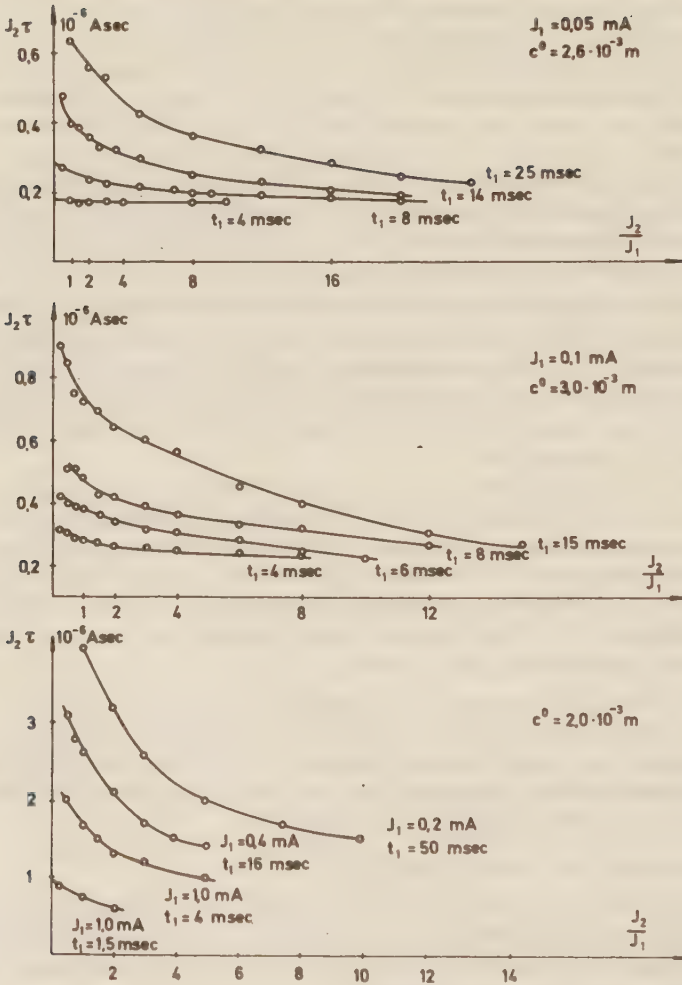


Abb. 22: Messergebnisse der Chronopotentiometrie mit Stromumkehr zur Untersuchung der Chinonadsorption in Lösungen von Hydrochinon

$$\frac{d\Gamma_H}{dt} = k_{AH}c_H(\Gamma_\infty - \Gamma_H - \Gamma_Q) - k_{DH}\Gamma_H - \frac{I}{zFA} \quad (23)$$

$$\frac{d\Gamma_Q}{dt} = k_{AQ}c_Q(\Gamma_\infty - \Gamma_Q - \Gamma_H) - k_{DQ}\Gamma_Q + \frac{I}{zFA} \quad (24)$$

In diesen Gleichungen bedeutet positives I anodischer Strom und c die Konzentration an der Elektrodenoberfläche (x=0). Es ist ferner angenommen, dass oxydierte und reduzierte Form der Substanz den gleichen Flächenbedarf $1/\Gamma_\infty$ haben.

Vor dem Einschalten des Stromes (I=0) liegt noch kein Chinon vor. ($c_Q=0$, $\Gamma_Q=0$) und der Adsorptionsgleichgewichtswert Γ_H^0 hat sich eingestellt.

$$0 = k_{AH}c_H(\Gamma_\infty - \Gamma_H^0) - k_{DH}\Gamma_H^0 \quad (25)$$

Kann man annehmen, dass sich nach dem Einschalten des Stromes so rasch ein quasistationärer Zustand mit einem um $\frac{I\tau_H'}{zFA}$ verkleinerten Wert Γ_H' einstellt, dass c_H noch nahezu unverändert ist und c_Q noch Null bleibt, so wird für diesen Zustand aus Gl.23 und 24

$$0 = k_{AH}c_H(\Gamma_\infty - \Gamma_H' - \Gamma_Q) - k_{DH}\Gamma_H' - \frac{I}{zFA} \quad (26)$$

$$0 = -k_{DQ}\Gamma_Q + \frac{I}{zFA} \quad (27)$$

Aus den Gl.(25) bis (27) lässt sich Γ_Q eliminieren, und es folgt für

$$\Delta\Gamma = \frac{I\tau_H'}{zFA} = \Gamma_H^0 - \Gamma_H' = \frac{I}{zFAk_{DH}} \cdot \frac{\frac{1}{k_{DQ}} + \frac{1}{k_{AH}c_H}}{\frac{1}{k_{DH}} + \frac{1}{k_{AH}c_H}} \quad (28)$$

τ_H' ist grösser als $\frac{1}{k_{DH}}$, wenn $k_{DH} > k_{DQ}$ und umgekehrt. Die Genauigkeit, mit der τ_H' bestimmt werden kann, ist jedoch zu gering, als dass man aus $\tau_H'(c)$ nach Gl.(28) alle Konstanten berechnen könnte. Sie reicht jedoch aus, wenn man die aus den Adsorptionsisothermen gewonnenen Quotienten k_D/k_A hinzuzieht. (siehe Tabelle Seite 50)

Die so bestimmten Konstanten können aus folgenden Gründen nur als grobe Näherung gelten:

	τ' [sec]	c [$\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$]	$\frac{k_D}{k_A}$ [$\frac{\text{Mol}}{\text{cm}^3}$]	k_D [sec ⁻¹]	$k_A c$ [sec ⁻¹]
H	$3 \cdot 10^{-4}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^3$
Q	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,68 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^3$	$0,96 \cdot 10^3$

Ergebnisse der nach Gl.(28) berechneten Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten.

τ' ergibt sich aus den Transitionszeiten bei möglichst hohen Stromdichten und möglichst niederen Konzentrationen. Diese Werte sind besonders unsicher. Bis zu Transitionszeiten von einigen 10^{-4} sec ist die Reproduzierbarkeit der Messungen zwar besser als 10 %, aber die Wahl des graphischen Verfahrens beeinflusst bei so kurzen Zeiten den gewonnenen Wert von τ wesentlich stärker als Schwankungen in der Potentialzeitkurve.

Die Ermittlung der Relaxationszeit τ' beruht ferner auf der Voraussetzung, dass der Abbau der Adsorptionsschicht im Grenzfall nach Modell 1 möglich ist. Der Depolarisator kann also nach dem Abbau der Adsorptionsschicht direkt aus der Diffusionsschicht entladen werden, ohne vorher adsorbiert worden zu sein. Können nur adsorbierte Moleküle entladen werden, d.h., ist der Austauschstrom aus der Adsorptionsschicht gross gegen den aus der Diffusionsschicht, so wird die Transitionszeit bei $\Gamma = 0$ erreicht, was im Falle adsorptionskinetischer Hemmung nicht mit dem Fall $c = 0$ zusammenfällt. Für jedes I würde dann τ bei einem anderen c erreicht, und die kinetische Korrektur würde nicht durch eine Grösse $\Delta\Gamma(I)$ mit $\Delta\Gamma = I\tau'$, sondern durch $\Delta c^0(I)$ durchzuführen sein.

Unberücksichtigt blieb ferner der Einfluss des Elektrolyten auf die Adsorption und ihre Kinetik. Seine Zusammensetzung wurde bei allen Messungen nicht verändert. Adsorption von Nitrat- und Phosphationen, die in etwa 100-fachem Überschuss vorliegen, verkleinern aber die Elektrodenoberfläche für die Adsorption des Depola-

risators. Diese konkurrierende Adsorption erniedrigt die Steigung der Isotherme und täuscht damit einen zu kleinen Wert von k_D/k_A vor.

Weiterhin wurde die Potentialabhängigkeit der Adsorption vernachlässigt.

Bisher wurden Adsorptionsgeschwindigkeiten nur mit Hilfe von Impedanzmessungen an polarisierbaren Elektroden bestimmt³². Nach diesem Verfahren untersuchten Lorenz und Gaunitz³³ auch die Adsorption des Hydrochinons und gaben dessen Desorptionsfrequenz mit einigen 10^5 sec^{-1} an. Sie arbeiteten an der polarisierbaren Hg-Elektrode bei einem Potentialabstand von 1,6 bis 0,4 V gegen das Chinon/Hydrochinon-Normalpotential.

Die Unsicherheit, die beiden Methoden anhaftet, kann die grosse Diskrepanz der Ergebnisse nicht allein erklären. Verständlicher ist der Unterschied, wenn man annimmt, dass durch jedes der genannten Verfahren der Zustand der Adsorption und damit die Adsorptionsgeschwindigkeit anders definiert wird.

Bei dem beschriebenen Verfahren mittels der Korrektur chronopotentiometrischer Messungen ist Adsorption dadurch charakterisiert, dass infolge eines höheren Austauschstromes adsorbierte Moleküle bevorzugt umgeladen werden.

Impedanzmessungen erfassen Ladungsverschiebungen in der Doppelschicht und definieren somit die Adsorption als Aufenthalt innerhalb dieser Schicht. Ein besonderer Ordnungszustand oder eine zusätzliche teilweise Protonisierung oder Deprotonisierung werden dabei nicht notwendig mit erfasst.

Die nach beiden Methoden ermittelte maximale Adsorption Γ_∞ stimmt bei den genannten Verfahren befriedigend überein ($\Gamma_\infty = (2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10} \text{ Mol/cm}^2$)³³ und ergibt einen Flächenbedarf von $69 \text{ (bzw. } 60) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{Molekül}$.

4.) Adsorptionsuntersuchungen an Durochinon und anderen Substanzen.

Die Versuche an Hydrochinon/Chinon wurden durch Messungen an Durochinon (2,3,5,6-Tetramethylchinon) ergänzt, dessen Redoxpotential 0,46 V negativer als das Normalpotential der Hg/HgO-Elektrode ist, und bei dem Folgereaktionen höchst unwahrscheinlich sind, da die reaktiven H-Atome des Chinons durch Methylgruppen ersetzt sind. Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung mussten diese Untersuchungen in einem Wasser-Acetongemisch (50 Vol.%) ausgeführt werden.

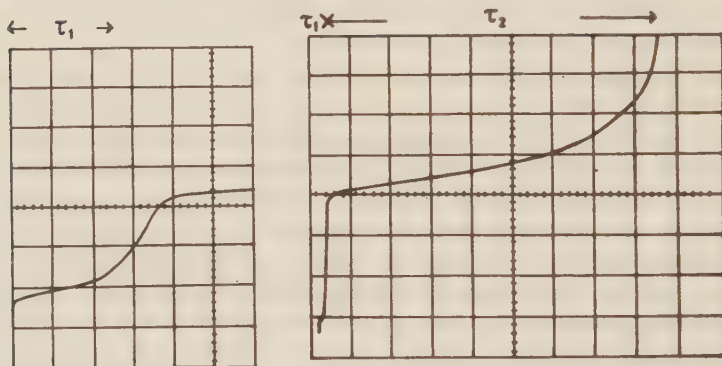


Abb.23: Potentialzeitverlauf galvanostatischer Impulse in $3 \cdot 10^{-3}$ m Durochinonlösung.

a) $I_{\text{kath.}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

Ordinate: 0,1 V/cm

Abszisse: $2 \cdot 10^{-3} \text{ sec/cm}$

b) $I_{\text{kath.}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

Ordinate: 0,1 V/cm

Abszisse: 0,1 sec/cm

Das Potentialzeitdiagramm der Reduktion des Durochinons zeigt zwei Stufen (Abb.23). Bei einem Potential, das um 0,23 V über dem Redoxpotential der Substanz liegt, findet eine elektrochemische Reaktion statt, für die I_1 konstant ist. Die zweite

Stufe zeigt das Verhalten einer diffusionsbestimmten Reaktion, bei der $I\sqrt{t}$ konstant ist. In $3 \cdot 10^{-3}$ m Lösung beträgt $I\tau_1 = (0,76 \pm 0,07) \cdot 10^{-6}$ Asec. Dies entspricht einer Oberflächenbelegung von $0,76 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm².

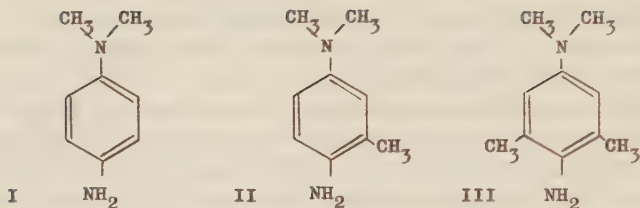
Dass diese zweite Potentialstufe durch eine Verunreinigung hervorgerufen wird, ist unwahrscheinlich. Leerversuche mit Aceton zeigen keinen Effekt. Chinon als Verunreinigung wird so schwach adsorbiert, dass für die erste Stufe genähert $I\sqrt{t}_1$ konstant sein sollte. Die zusätzliche zweite Potentialstufe mit $I\tau_1 = \text{const}$ legt daher die Annahme nahe, dass auf der Quecksilberelektrode eine Moleküllage Durochinon in einer solchen Weise adsorbiert ist, dass sie bevorzugt und bei einem um 0,23 V positiveren Potential entladen wird. Diese Beobachtung ist eine Stütze für die Vorstellung, dass der adsorbierte Zustand sich durch einen erhöhten Austauschstrom bei der Entladung charakterisieren lässt.

Der sehr grosse Platzbedarf für das adsorbierte Durochinonmolekül ($220 \cdot 10^{-16}$ cm²/Molekül bei $c = 3 \cdot 10^{-3}$ m) könnte damit zusammenhängen, dass die Oberfläche teilweise durch stark adsorbiertes Aceton blockiert ist.

Über die besondere Art dieses Adsorptionszustandes geben diese Versuche keine Auskunft. Aber in Anlehnung zu der Korrosionsreaktion des Chinons an der Hg-Elektrode könnte beim Durochinon schon ein teilweiser Ladungsübergang stattgefunden haben, so dass die Oberflächenschicht auch als Film einer Hg-Durohydrochinonverbindung betrachtet werden könnte. Um HgO kann es sich nicht handeln, da das Potential negativer ist als das der Hg/HgO-Elektrode. Ein Einfluss des organischen Lösungsmittels auf die beobachtete Adsorption wurde bisher nicht untersucht.

Ausser an Chinon/Hydrochinon-Systemen wurden chronopotentiometrische Adsorptionsmessungen auch bei anderen Stoffen durchgeführt.

Die Adsorption des N-Dimethyl-p-Phenylendiamins und einiger Derivate (I bis III) konnte nicht mittels galvanostatischer Stromimpulse untersucht werden, da der Abstand ihres Normalpotentials vom Potential der Hg/HgO-Elektrode so gering ist (150 bis 50 mV), dass der Potentialsprung zur Transitionszeit zu schwach ausgeprägt ist, um diese hinreichend genau bestimmen zu können.



Dagegen lässt sich die Adsorption der Oxydationsprodukte von p-Phenylendiaminen, also der entsprechenden Imine, durch galvanostatische Doppelimpulse mit Stromumkehr untersuchen, wenn das Potential am Ende des ersten Impulses noch wenigstens 100 mV negativer als das Normalpotential der Hg/HgO-Elektrode bleibt. Unter diesen Umständen ist am Ende der Oxydationsphase stets noch Amin neben dem Imin vorhanden. Man hat also gegenseitige Adsorptionsverdrängung und misst bei der Stromumkehr nicht die Adsorptionsisotherme des reinen Imins. Daher gestatten die bei gleichen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse höchstens einen Vergleich der Adsorbierbarkeit.

Diese qualitativen Untersuchungen ergaben, dass das Adsorptionsvermögen von I nach III abnimmt. Ein Vergleich mit entsprechenden Messungen am Chinon und Hydrochinon zeigt, dass alle 3 Imine stärker als Chinon, aber schwächer als Hydrochinon adsorbiert werden.

E) Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Adsorptionsisotherme des Hydrochinons und des Chinons wurden 3 Verfahren angewandt: einfache galvanostatische und potentiostatische Stromimpulse für die Ausgangssubstanz sowie galvanostatische Doppelimpulse mit Stromumkehr für das elektrochemisch gewonnene Produkt.

Zur schnelleren Auswertung der Messergebnisse einfacher galvanostatischer Stromimpulse nach 4 speziellen Modellen wurde ein Diagramm berechnet, dem man unmittelbar auf Grund zweier Modelle die untere und obere Grenze der möglichen Oberflächenkonzentration entnehmen kann.

Der Einfluss der Adsorptionsisotherme bei konkurrierender Adsorption der reduzierten und oxydierten Substanz auf die Wahl des wahrscheinlichen Auswertemodells wurde diskutiert. Bei gleicher adsorbierter Menge, aber zunehmender Stromstärke des Messimpulses erwies es sich als notwendig, die Modelle zu wechseln.

Dieser Wechsel der Auswertemodelle wurde in Form einer kinetischen Korrektur vorgeschlagen. Auf Grund eines einfachen adsorptionskinetischen Ansatzes gestattet diese Korrektur bei Kenntnis der Adsorptionsisotherme die Berechnung der Adsorptions- und Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten.

Zu einer von dieser Korrektur unabhängigen Untersuchung der Adsorptionsisotherme der Ausgangssubstanzen dienten potentiostatische Einschaltvorgänge, bei denen die elektrochemisch umgesetzte Ladung als Funktion der Zeit gemessen wurde.

Daran anschliessend wurde am Beispiel des Chinons und Hydrochinons gezeigt, dass die Adsorptionsisotherme auch untersucht werden kann, wenn die Substanzen nur als elektrochemische Reaktionsprodukte auftreten. Dazu dienen galvanostatische Doppelimpulse mit Stromumkehr.

Zur Interpretation dieser Messungen wurden wieder vier spezielle Modelle vorgeschlagen und diskutiert. In Analogie zur Berechnung

der Oberflächenkonzentration mit einfachen Impulsen wurde ein Diagramm berechnet, das eine schnelle Auswertung nach zwei Modellen ermöglicht, die untere und obere Grenzwerte der Oberflächenkonzentration ergeben. Der Einfluss zweier sich verdrängender Substanzen auf die Adsorptionsisotherme sowie die Rolle der Adsorptionskinetik und die Bedeutung von Folgereaktionen der Reaktionsprodukte wurden diskutiert.

An Durochinon liess sich direkt zeigen, dass Entladung aus der Adsorptions- und der Diffusionsschicht hintereinander bei verschiedenen Potentialen erfolgt.

Literaturverzeichnis.

1. M. Gouy: Ann. chim phys. (8) 8 291 (1906) / (8) 9 75 (1906)
2. A.N. Frumkin: Z. Phys. 35 792 (1926)
3. Proskurnin, Frumkin: Trans. Faraday. Soc 31 110 (1935)
4. B. Breyer, S. Hacobian: Australien J. Sic. Res. A 5, 500 (1952)
5. K.S.G. Doss, A. Kalyanasundaran: Proc.Indian Acad. Sic.35A 27
(1952)
6. B. Breyer, H. Bauer: Alternating Current Polarography and
Tensametry (1963), Interscience Publisher, New York / London
7. J. Heyrovsky, R. Kalvoda: Oscillographische Polarographie mit
Wechselstrom. (1960), Akademie-Verlag, Berlin
8. K.J. Vetter: Elektrochemische Kinetik, Berlin (1961), S. 455
9. A.N. Frumkin, B.B. Damaskin: In Modern Aspects of Electroche-
mistry Nr.3 edited by I.O'M Bokris, B.E. Conway S. 149, London
(1964)
10. P. Delahay: Double Layer and Electrode Kinetics, New York (1965)
11. H.W. Nürnberg, M. v. Stackelberg: J.electroanal. Chem.4 1 (1962)
12. A.N. Frumkin: Z.f. Elektrochemie: 59 807 (1955)
13. B. Kastening, L. Holleck: Z.f. Elektrochemie 64 823 (1960)
L. Holleck, B. Kastening, R.P. Williams: Z. f. Elektrochemie 66
396 (1962)
B. Kastening, H. Gartmann, L. Holleck: Electrochimica Acta 9
741 (1964)
14. R. Parsons: Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering, V. 1 edited by P. Delahay, S. 1 (1960)
15. wie 14. S. 65
16. H. Fischer: Electrochimica Acta 2 50 (1960)
17. W. Lorenz: Z.f. Elektrochemie 59 730 (1955)
W. Lorenz, H. Mühlberg: 59 735 (1955)
18. W. Lorenz, F. Möckel: Z.f. Elektrochemie 60 507 (1956)
W. Lorenz, F. Möckel: 60 939 (1956)
19. F.G. Will, C.A. Knorr: Z.f. Elektrochemie 64 258 (1960)
20. J.H. Christie, G. Lauer, R.A. Osteryoung, J. Electroanal. Chem.
7 60 (1964)
21. H. Hoffmann, Dissertation , Karlsruhe (1962),Dipl.Arbeit (1960)
22. H.B. Herman, S.V. Tatwadi, A.J. Bard: Anal.Chem. 35 2210 (1963)
23. F.C. Anson: Anal:Chem. 33 1123 (1961)
24. T. Berzins, P. Delahay: J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 4205
25. H. Gerischer, W. Vielstich: Z. phys. Chem. 3 16 (1955)
26. G. Salié, W. Lorenz: Z.f. Elektrochemie 68 197 (1964)
27. P. Delahay, C.C. Mattax: J. Am. Chem. Soc. 76 874 u. 5314 (1954)

28. C.D. Russell, I.M. Peterson: J.electroanal. Chem. 5;467
(1963)
29. W.H. Reinmuth: Anal. Chem. 33 485 (1961)
30. P. Delahay, G. Mamantov: J. Am. Chem. Soc. 76 53/9 (1954)
31. M. v. Stackelberg, M. Pilgram, V. Toome: Z.f. Elektrochem.
57 342 (1953)
32. W. Lorenz: Z.f. Physik. Chem. 224 145 (1963)
33. W. Lorenz, U. Gaunitz: Coll.Czech.Chem.Comm. 31 1389 (1966)
34. E. Heitz: Dissertation, Karlsruhe (1960)

Anhang 1: Berechnung von $c(x,t)$ und der Transitionszeit mit spezieller Randbedingung für die Diffusionsgleichung.

Diffusion längs der x -Koordinate und mit konstantem Diffusionskoeffizienten sei die einzige mögliche Transportreaktion der reagierenden Substanz 1 zur Elektrode und des Reaktionsproduktes 2 von ihr weg.

Dann gilt:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right) \quad (1)$$

zur Zeit $t=0$ sei:

$$c_1 = c^0, \quad c_2 = 0 \quad (2)$$

Für die Randbedingung gelte:

- 1.) Der Konzentrationsgradient an der Stelle $x=0$ sei zeitlich konstant.

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=0} = g_1, \quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0} = -g_2 \quad (3)$$

Zur Lösung der Gleichungen (1), (2) und (3) ist eine Laplace-Transformation nützlich.

Nach:

$$\bar{c}(x,s) = \int_0^\infty c(x,t) \exp(-st) dt$$

wird aus (1) und (3)

$$D \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} = s\bar{c} + c(t=0) \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{c}_1}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{g_1}{s}, \quad \left(\frac{\partial \bar{c}_2}{\partial x}\right)_{x=0} = -\frac{g_2}{s} \quad (5)$$

Die Lösung der Gl.(4) mit den Bedingungen (2) und (5) lautet:

$$\bar{c}_1 = \frac{c^0}{s} - \frac{g_1 \sqrt{D}}{s \sqrt{s}} \exp(-x\sqrt{s/D}) \quad (6a)$$

$$\bar{c}_2 = \frac{g_2 \sqrt{D}}{s \sqrt{s}} \exp(-x\sqrt{s/D}) \quad (6b)$$

Nach Rücktransformation* erhält man die Lösung:

$$c_1 = c^0 - 2g_1 \sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_1 t}\right) + g_1 x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_1 t}}\right) \quad (7a)$$

$$c_2 = 2g_2 \sqrt{\frac{D_2 t}{\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2 t}\right) - g_2 x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D_2 t}}\right) \quad (7b)$$

Mit der Definition der Transitionszeit für die Ausgangssubstanz 1 $c_1(0, \tau) = 0$

und mit $g_1 = \frac{I}{zFA D_1}$

erhält man $c^0 = \frac{2I\sqrt{\tau}}{zFA\sqrt{\pi D_1}}$ (8)

2.) Der Konzentrationsgradient an der Stelle $x=0$ sei nur von der Zeit abhängig.

Ändert sich nach der Zeit Δt die Randbedingung Gl.(3) sprunghaft um $\pm \Delta g$, so ergibt sich für $c(x, t)$ gegenüber den Werten der Gl.(7) ein $\Delta c(x, t)$.

$$\Delta c = \pm 2 \Delta g \sqrt{\frac{D(t-\Delta t)}{\pi}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D(t-\Delta t)}\right) \pm \Delta g x \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4D(t-\Delta t)}}\right)$$

Und an der Stelle $x=0$ gilt dann

$$c_1 = c^0 - 2g \sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}} \pm 2 \Delta g \sqrt{\frac{D_1(t-\Delta t)}{\pi}} \quad (9)$$

Durch das Hinzufügen weiterer Glieder kann jede sprunghafte Änderung des Konzentrationsgradienten an der Stelle $x=0$ in der Berechnung von $c(x, t)$ bzw. $c(0, t)$ berücksichtigt werden. Für eine beliebige Funktion $g(\vartheta)$ erhält man $c(0, t)$ als Integral:

$$c_1(0, t) = c^0 - \int_0^t \frac{g(\vartheta) \sqrt{D_1} d\vartheta}{\sqrt{\pi(t-\vartheta)}} \quad (10a)$$

$$c_2(0, t) = \int_0^t \frac{g(\vartheta) \sqrt{D_2} d\vartheta}{\sqrt{\pi(t-\vartheta)}} \quad (10b)$$

Und für die Transitionszeit der Ausgangssubstanz gilt:

$$c^0 = \int_0^{\tau} \frac{g(\vartheta) \sqrt{D_1} d\vartheta}{\sqrt{\pi(\tau-\vartheta)}} \quad (11a)$$

Durch Integration dieser Gleichung mit dem charakteristischen Verlauf $g(\vartheta)$ der Modelle 1 und 3 (S.9 bis 11) erhält man die Gleichung (4) (S.9) und die Gleichung (7) (S.11).

Bei Anwendung von Doppelimpulsen mit Stromumkehr ergibt sich die Transitionszeit für die Substanz 2 nach

$$0 = \int_0^{t_1 + \tau} \frac{g(\vartheta) \sqrt{D_2} d\vartheta}{\sqrt{\pi(\tau - \vartheta)}} \quad (11b)$$

Mit dieser Beziehung und dem speziellen Verlauf $g(\vartheta)$ der Modellfälle 1 und 2 wurden Gl.(11) (S.16) und Gl.(12,12a) (S.18) erhalten.

3.) Für den Konzentrationsgradienten an der Stelle $x=0$ gelte die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{I}{zFAD} - \frac{K}{D} \left(\frac{\partial c_1}{\partial t}\right)_{x=0} \quad (12)$$

Mit der Substitution

$$m = \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{I}{zFAD} \quad (13)$$

erhält man aus (1), (2) und (12):

$$\left(\frac{\partial m}{\partial t}\right) = D \frac{\partial^2 m}{\partial x^2} \quad (14)$$

$$m_{t=0} = - \frac{I}{zFAD} \quad (15)$$

$$m_{x=0} = -K \left(\frac{\partial m}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (16)$$

Nach Laplace-Transformation wird aus (14) und (16)

$$D \left(\frac{\partial^2 \bar{m}}{\partial x^2}\right) = s\bar{m} + m_{t=0} \quad (17)$$

$$\bar{m}_{x=0} = -K \left(\frac{\partial \bar{m}}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (18)$$

Aus (17), (18) und (15) erhält man als Lösung:

$$\bar{m} = \frac{1}{s} \frac{I}{zFAD} \left[\frac{\exp(-x\sqrt{\frac{s}{D}})}{1 + K\sqrt{\frac{s}{D}}} - 1 \right] \quad (19)$$

Nach Rücktransformation* ergibt sich:

$$m = \frac{I}{zFAD} \left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \exp\left(\frac{x}{K} + \frac{Dt}{K^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} + \frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) + 1 \right] \quad (20)$$

Mit (1) und (13) erhält aus (20):

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{x=0} = - \frac{I}{zFAK} \exp\left(\frac{Dt}{K^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) \quad (21)$$

und für die Konzentration des Ausgangsproduktes an der Elektrode:

$$c_1(0, t) = c^0 - \frac{IK}{zFAD} \left[\exp\left(\frac{Dt}{K^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{Dt}}{K}\right) - 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{Dt}}{K} \right] \quad (22)$$

Wenn gilt, dass: $\Gamma_{t=0} = K \cdot c^0$

so erhält man mit $c_1(0, \tau) = 0$ für die Transitionszeit Gl.(5) auf (S.11).

Ändert sich nach der Zeit t_1 die Stromstärke I_1 sprunghaft um den Betrag $(I_2 - I_1)$, so ändert sich bei konstantem K und D $c_2(0, t)$

um

$$\Delta c_2 = \frac{I_2 - I_1}{zFAD} K \left[\frac{2\sqrt{D(t-t_1)}}{\sqrt{\pi} K} - 1 + \exp \frac{D(t-t_1)}{K^2} \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{D(t-t_1)}}{K} \right]$$

Im Falle galvanostatischer Doppelimpulse mit Stromumkehr ist I_2 negativ.

Die Transitionszeit ist erreicht, wenn $c_2(0, t_1 + \tau) = 0$.

Damit erhält man Gl.(13) auf (S.18)

$$I_1 \left[\frac{2\sqrt{D(t_1 + \tau)}}{\sqrt{\pi} K} - 1 + \exp \frac{D(t_1 + \tau)}{K^2} \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{D(t_1 + \tau)}}{K} \right] =$$

$$(I_1 + I_2) \left[\frac{2\sqrt{D\tau}}{\sqrt{\pi} K} - 1 + \exp \frac{D\tau}{K^2} \operatorname{erfc} \frac{\sqrt{D\tau}}{K} \right]$$

* Tabelle zur Laplace-Transformation:

I. Crank: Mathematics of Diffusion, S.327

Anhang 2: Programmierung einer transzendenten Gleichung zu ihrer numerischen Auswertung.

von G. Schmeisser

1. Art der Gleichung

Es soll die positive Nullstelle x der Gleichung

$$f(ax) - b \cdot f(x) = 0 \quad (1)$$

bestimmt werden, wobei

$$b > 1, \sqrt{b} < a < b$$

und

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} x - 1 + \varepsilon(x) \quad (2)$$

mit

$$\varepsilon(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x) .$$

2. Lage der Nullstelle

Für das Folgende sei

$$g(x) = \frac{f(ax)}{f(x)} - b , \quad (3)$$

so dass die Gleichung $g(x) = 0$ zu lösen ist.

Mit Hilfe einer Reihenentwicklung der Fehlerfunktion* bekommt man

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(ax)}{f(x)} = a^2$$

Deshalb liefert die Festsetzung

$$g(0) = a^2 - b > 0 \quad (4)$$

eine stetige Fortsetzung der Funktion $g(x)$ in den Nullpunkt.

Für

$$x_1 = \frac{b-1}{b-a} \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

bekommt man

$$\frac{f(ax_1)}{f(x_1)} = \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} ax_1 - 1 + \varepsilon(ax_1)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 - 1 + \varepsilon(x_1)} < \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} ax_1 - 1 + \varepsilon(x_1)}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 - 1 + \varepsilon(x_1)} < \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} ax_1 - 1}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} x_1 - 1} = b .$$

Also gilt $g(0) > 0$ und $g(x_1) < 0$.

Nach dem Zwischenwertsatz der Differentialrechnung besitzt die Funktion $g(x)$ mindestens eine Nullstelle im Intervall

$$0 < x < \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{b-1}{b-a} . \quad (5)$$

3. Methode

Da die Funktion $g(x)$ sehr flache Tangenten besitzt (für $x=0$ und $x \rightarrow \infty$ sind die Tangenten sogar waagrecht), ist das Newton'sche Iterationsverfahren hier völlig ungeeignet, und auch die bekannte "regula falsi" liefert in manchen Fällen nur sehr langsam konvergierende Näherungswerte. Deshalb wurde das Intervallschachtelungsverfahren ausgehend vom Intervall (5) angewendet.

4. Genauigkeit der Nullstelle

Damit eine Genauigkeit von n Dezimalstellen garantiert wird, muss für die Anzahl k der Intervallschachtelungen gelten

$$I_0 \cdot 2^{-k} \leq 5 \cdot 10^{-(n+1)},$$

wobei

$$I_0 = x_1,$$

d.h.

$$k \geq 1 + \frac{n \cdot \log 10 + \log I_0}{\log 2}.$$

Beispiel:

$$a=7,5 \quad b=8 \quad n=2 \quad \text{folgt } I_0 = 12,4 \quad k \approx 11;$$

$$a=1,2 \quad b=2 \quad n=2 \quad \text{folgt } I_0 = 1,11 \quad k \approx 8.$$

5. Berechnung von $\mathcal{E}(x) = \exp(x^2) \operatorname{erfc}(x)$

Die Potenzreihenentwicklung der Fehlerfunktion liefert nur für $x < 1$ gute Werte, während man mit der Kettenbruchentwicklung erst für $x \geq 2$ brauchbare Werte erhält. Deshalb wurde einem Vorschlag von J. Patry und J. Keller** folgend die Funktion $\mathcal{E}(x)$ durch einen gebrochen rationalen Ausdruck mit Zählergrad 4 und Nennergrad 5 approximiert. Nach den Untersuchungen dieser Autoren gilt dabei für den relativen Fehler R

$$R < 3 \cdot 10^{-8} \quad \text{für } x \leq 2$$

$$R < 10^{-7} \quad " \quad x \leq 4,6$$

$$R < 5 \cdot 10^{-7} \quad " \quad x \leq 6,38$$

Ein Anwachsen des relativen Fehlers für wachsendes x ist hier ohne Bedeutung, da die Funktion $\mathcal{E}(x)$ selbst stark abnimmt, so dass in der Funktion $f(x)$ der Term

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} x^{-1}$$

für grosse x überwiegt.

6. Das Programm

Datenstreifen

Die Zahlenwerte für a und b sind paarweise hintereinander mit Zwischenraum abzulochen. Am Ende des Datenstreifens ist Z100E zu schreiben.

Beispiel: Ist $a=1,1$; $b=2$; $a=1,1$ $b=3$; $a=2$ $b=4$, so ist zu schreiben

1,1 2 1,1 3 2 4 Z100E

Start

Das Programm wird mit E4096 gestartet.

Rechenzeit

Ein Intervallschachtelungsschritt dauert ca. 1,35 sec. Um eine Nullstelle auf zwei Dezimalstellen genau zu berechnen, sind im allgemeinen weniger als 15 sec erforderlich.

Speicherbedarf

Kernspeicher ab 100; Trommelspeicher von 4095 bis 4103.

Code

Freiburger Code, fest adressiert.

* M.ABRAMOWITZ and I.A.STEGUN: Handbook of Mathematical Functions.
National Bureau of Standards, Applied Math. Series 55
(Washington, D.C., 1964).

** J.PATRY und J.KELLER: Zur Berechnung des Fehlerintegrals.
Num. Math. 6, 89 - 97 (1964).

U1029U

1'5'2'2'3'3'12'-1'

U4096U

B4099 HD E100

; A B X

; o

U100U

F522 U220 U4095 F522 U221 B6+4095 - U227 B6+397 B221

- B227 : B210 : U223 B209 X C1255 CS121

NS4 U226 CKB222+o B222 U6 B223 + B209 : U224

U225 F147 CKB2+1 QQCUSK2+o B224 PU222 QU223 CKA226+1 B226 QQ123

B220 D B221 D B224 D E100 B5 U160 F161

U228 B6+4095 B225 X U225 F161 B228 : B221 -

Zo B5 U206 CKNS229+1 CKB231+211 CKNS230+3 CGKB231+1 U6 B225 X

CGKB231+1 + CKA230+1 B230 QQ168 CKUS229+o B229 QQ181 B6 U227

E165 B227 : B209 - B225 X B211 - B6+397

: B225 - B6+397 : B211 : B215 + U227

B210 U6 B225 X B227 - Zo Ao Ao 2

1,12837916 1,77245385 3,40301823_u-2 2,29484819_u-1 6,50974265_u-1 1 1,82405075_u-4

6,38323491_u-2 3,07818193_u-1 8,58407657_u-1

Z4096E

Abkürzungen:

A	Oberfläche der Elektrode
a	$= \sqrt{\frac{t_1 + \tau}{\tau}}$
b	$= \frac{I_2}{I_1}$
C	Doppelschichtkapazität
c, c ⁰	Konzentration, Anfangskonzentration
D	Diffusionskoeffizient
F	Faradaykonstante
H	Hydrochinon (als Index)
I, I ₁ , I ₂	Stromstärke, für 1. und 2. Impuls bei Doppelimpulse
i ⁰	Austauschstrom
K	Adsorptionsgleichgewichtskonstante
k ⁰	Standardaustauschstromdichte
k _A	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
k _D	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante
Q	Chinon (als Index)
q	elektrische Ladung
R	allgemeine Gaskonstante
T	absolute Temperatur
t	Zeit
t ₁	Zeitdauer des 1. Impulses
U	Potential
x	Abstand vor der Elektrode
y	$= \frac{zFA \sqrt{\pi D} c^0}{2I \sqrt{\tau}}$
z	Elektrodenreaktionswertigkeit
α	Durchtrittsfaktor
Γ, Γ ⁰ , Γ _∞	Oberflächenkonzentration, im Gleichgewicht, bei vollst. Bedeckung
δ	Zeitintervall
η	Überspannung
θ	Zeitvariable
τ	Transitionszeit
τ'	Relaxationszeit

Lebenslauf.

Am 19. Nov. 1933 wurde ich als Sohn des kaufmännischen Angestellten Gerhard Möllers und seiner Ehefrau Bernadine, geb. Heyen, in Schüttorf im Rgbz. Osnabrück geboren.

Bis 1947 lebte ich in Schüttorf und besuchte dort die Volksschule und die städt. Mittelschule.

Von 1947 bis 1955 besuchte ich die altsprachlichen Gymnasien St. Arnold bei Rheine und St. Xaver in Bad Driburg und lebte in den angeschlossenen Internaten. Im Frühjahr 1955 legte ich die Reifeprüfung ab.

Von 1955 bis 1959 studierte ich an der Universität in Münster und von 1959 bis 1963 an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Im Wintersemester 1961/62 legte ich dort die Hauptdiplomprüfung für Chemiker ab und fertigte anschliessend im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie unter der Anleitung von Professor Dr. W. Jaenicke meine Diplomarbeit an. Ihr Thema lautete: Bildung von Sulfiddeckschichten auf Quecksilber bei galvanostatischen Einschaltvorgängen.

Seit August 1963 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für physikalische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck - Fotodruck

- J. Hög, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Telefon 22990 -